

**STREUUNG VON WASSERSTOFF-ATOMSTRAHLEN AN
(001)-OBERFLÄCHEN AUSGEWÄHLTER IONENKRISTALLE**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
LUITPOLD GREINER
aus
Bamberg

1980 #366

**STREUUNG VON WASSERSTOFF-ATOMSTRAHLEN AN
(001)-OBERFLÄCHEN AUSGEWÄHLTER IONENKRISTALLE**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

LUITPOLD GREINER

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 21.7.1980

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H. Wilsch

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. K. Müller

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	3
2. BESCHREIBUNG DER APPARATUR	6
2.1. Vakuumsystem und Strahlerzeugung	6
2.2. Streuflächenhalter und Winkeleinstellungen	8
2.3. Detektor	11
3. CHARAKTERISIERUNG DER PHYSIKALISCHEN GAS- OBERFLÄCHEN-WECHSELWIRKUNG	13
3.1. Streubedingungen beim Einsatz thermischer Atomstrahlen	13
3.2. Ursprung und Form des Wechselwirkungspotentials	13
4. STREUUNG VON WASSERSTOFF AN (001)-SPALTFLÄCHEN VON KCl, RbCl und KBr	17
4.1. Präparation der Alkalihalogenid-Streuflächen	17
4.2. Oberflächenparameter	17
4.3. Streugeometrie	19
4.4. Winkelverteilungen an KCl, RbCl und KBr	20
5. DETAILLIERTE ANALYSE ELASTISCHER STREUINTENSITÄTEN	25
5.1. Theoretische Beschreibung der elastischen Streuung mittels Partialwellen	25
5.2. Selektive Adsorption	28
5.3. Experimentelle Methoden zur Beobachtung der selektiven Adsorption	30
5.4. Experimentelle Ergebnisse an Oberflächen von KCl, RbCl und KBr	33
5.5. Bindungsenergien der Gas-Oberflächenzustände und resultierende Potentialparameter	46
5.6. Vergleich mit einer semi-empirischen Potentialtiefe-Regel	49
5.7. Einfluß einer Adsorbatschicht auf die Bindungsenergien	50

	Seite
6. AUSDEHNUNG DER UNTERSUCHUNG AUF ANDERE INTERESSANTE OBERFLÄCHEN	53
6.1. Streuung von Wasserstoff an einer LiH (001)-Spaltfläche	53
6.2. Streueigenschaften von MnO (001)-Spaltflächen	57
7. UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS INELASTISCHER WECHSEL- WIRKUNG AUF ELASTISCH GESTREUTE INTENSITÄTEN	61
7.1. Der Debye-Waller-Faktor in der Atomstrahlbeugung	61
7.2. Analyse der Form des gespiegelten Strahls	64
7.3. Ermittlung der Oberflächen-Debyetemperatur von KCl, RbCl und KBr	66
7.4. Verhalten elastischer Intensitäten bei sehr kleinen Einfallsenergien	69
7.5. Verstärkte inelastische Streuung in Resonanzen	71

ZUSAMMENFASSUNG

In einer Atomstrahlapparatur wurde unter Ultrahochvakuum-Bedingungen atomarer Wasserstoff an (001)-Spaltflächen verschiedener Einkristalle gestreut. Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- I) Für die Alkalihalogenide KCl, RbCl und KBr wurden substanzspezifische Größen ermittelt.

Durch die Analyse des Gas-Oberflächenpotentials über selektive Adsorption konnten bei KCl und RbCl jeweils die beiden tiefsten gebundenen Zustände E_0 und E_1 spektroskopiert werden.

Aus den hieraus berechneten Morse- und (9-3)-Modellpotentialen ergaben sich folgende gemittelte Potentialtiefen für Wasserstoff:

$$\bar{D}_{\text{KCl}} = 24 \text{ meV} \pm 2 \text{ meV} \quad \bar{D}_{\text{RbCl}} = 23,7 \text{ meV} \pm 2 \text{ meV}$$

An KCl, RbCl und KBr zeigte die Beugung von H-Atomen keine signifikante Abweichung der Oberflächengitterkonstanten vom betreffenden Volumenwert.

Auch die Oberflächen-Debyetemperaturen sind mit den bulk-Werten vergleichbar.

- II) Beiträge zum grundsätzlichen Verständnis der Resonanzübergänge in gebundene Oberflächenzustände erbrachte die Vermessung der Intensitätsverhältnisse des Systems D/LiF im gespiegelten- und (-1,1)-Strahl unter Resonanz. Einerseits konnte die qualitative Richtigkeit theoretischer Kanalkopplungs-Mechanismen im Experiment gezeigt werden. Jedoch machten die Ergebnisse auch die mangelnde quantitative Übereinstimmung von elastischer Theorie und den realen Streuintensitäten deutlich.

Zur Erklärung der Diskrepanz muß eine verstärkte inelastische Wechselwirkung von Gasatom und Kristallgitter unter Resonanzbedingungen angesetzt werden.

Der Vergleich der Messungen mit einem neueren theoretischen Ansatz, welcher diese verstärkte Wechselwirkung explizit durch einen Vielfach-Debye-Wallerfaktor berücksichtigt, zeigt eine gute Beschreibung der Streuintensitäten.

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Zur Untersuchung verschiedener Eigenschaften von Festkörperoberflächen haben sich im Laufe der Zeit eine Vielzahl von Methoden herauskristallisiert.

So existieren anerkannte Verfahren, die Aussagen erlauben über chemische Zusammensetzung der Oberfläche, Struktur, Adsorptionsverhalten, Oberflächendiffusion usw.

Zu den bekanntesten gehören hierbei die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Feldemissionsmikroskopie (FIM, FEM), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), Ionenstreuung (ISS), Augerelektronenspektroskopie (AES), Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) und eben auch Streuung von thermischen Atom- und Molekularstrahlen (TEAD). Abhängig von den zugrunde liegenden Kriterien (wie etwa Art der Information, Oberflächensensitivität, Veränderungen der Oberfläche durch die Untersuchung selbst und nicht zuletzt auch finanzielle Aspekte sowie leichte Datenerfassung und Interpretation) besitzt jede Methode Vor- und Nachteile.

Zur kompletten Abdeckung untersuchter Problemkreise erweist es sich oft als notwendig, mehrere Techniken gleichzeitig anzuwenden.

Thermische Atomstrahlen können auf Grund ihrer geringen Energie nicht in den Festkörper eindringen. Dies verleiht der Methode TEAD die Fähigkeit, wirklich nur die oberste Atomlage abzutasten, gepaart mit einer absoluten Zerstörungsfreiheit.

Da die de-Broglie-Wellenlänge leichter Partikel (H, H_2, D, He) mit der Gitterkonstanten von Kristallen vergleichbar ist, kann man zudem Beugungserscheinungen beobachten.

Bekanntlich zielten die ersten Streuexperimente mit thermischen Atomstrahlen darauf ab, den Wellencharakter von Materie nachzuweisen. Frisch und Stern faßten in einem Handbuchartikel den Stand dieser frühen Phase der Untersuchung von Gas-Oberflächensystemen zusammen [1].

Ein Atom in der Oberfläche eines Kristalls "sieht" eine andere Umgebung, als ein Gitterbaustein tief im Inneren des Kristallvolumens. Solche Symmetrieunterschiede können bei bestimmten physikalischen Parametern (so z.B. Atomabstand, Phononenspektrum und elektronischen Eigenschaften) wiederum Unterschiede zwischen den betreffenden Volumen- und Oberflächenwerten bewirken.

Bei der Beschreibung von Phänomenen, die unter Beteiligung der Oberfläche ablaufen (wie z.B. Adsorption, heterogene Katalyse und Atomstreuung) , kommt dem Gas-Oberflächenpotential eine zentrale Bedeutung zu.

So ist die TEAD-Methode bisher die einzige Möglichkeit einer Spektroskopie der gebundenen Zustände des Potentials auf direktem Wege.

Dies geschieht mit Hilfe der Beobachtung von "selektiver Adsorption", einem resonanzartigen elastischen Übergang von Gasteilchen in einen gebundenen Zustand.

Deshalb sollten zunächst die Potentialparameter der Wechselwirkung zwischen Gasatom und untersuchter Oberfläche gewonnen werden.

Für die Abschätzung der Potentialtiefe bei Gas- Oberflächensystemen des Typs H/Alkalihalogenid lag außerdem eine semi-empirische Regel von Hoinkes [2] vor. Somit erschien es sinnvoll, zunächst Alkalihalogenide heranzuziehen, um sowohl evtl. Unterschiede von Oberflächen- und Volumeneigenschaften zu erkennen, als auch diese neue Potentialtieferregel experimentell abzusichern. Um etwaige systematische Veränderungen innerhalb der Alkalihalogenid-Familie aufzudecken, empfahl sich - ausgehend von KCl - einmal das Alkali-Ion und dann das Halogen-Ion durch den nächst schwereren Vertreter der jeweiligen Hauptgruppe des Periodensystems zu ersetzen. Dies erklärt die Wahl der Substanzen KCl, RbCl und KBr. (Zwar lagen für H/KCl schon Untersuchungen vor [3] , sie erschienen jedoch wegen Mängeln in den Vakuumbedingungen und der Streudatenanalyse wenig vertrauenswürdig.)

Als Extremfall eines sehr leichten Alkalihalogenids bot sich die Analyse des Systems H/LiH an. Zudem besitzt das aus den einfachsten Ionen überhaupt aufgebaute LiH eine sehr hohe Volumen-Debyetemperatur, die genügend elastische Streuintensitäten erhoffen ließ. Am interessantesten ist die Substanz aber auf Grund bereits durchgeführter [23] quantenmechanischer "ab initio" Rechnungen, die Aussagen über Unterschiede in der Atomanordnung von Volumen

und Oberfläche machten. Im Hinblick auf die speziellen Eigenschaften der Atomstrahlstreuung (vgl. oben) , erschien dieser Kristall somit als herausragender Kandidat , um Theorie und Experiment vergleichen zu können, insbesondere wenn es um Fragen der Atomanordnung in der obersten Lage geht.

Unterschiede in den physikalischen Parametern von Oberfläche und Volumen sind jedoch nicht nur auf die bisher angesprochenen geometrischen und gitterdynamischen Effekte beschränkt. Vor allem auch bei der elektronischen Struktur von Grenzflächen darf man mit Abweichungen vom Volumenverhalten rechnen.

Unter Ausnutzung magnetischer Wechselwirkungen sollte es daher möglich sein, bei Verwendung eines hüllenspin-polarisierten Strahles aus Wasserstoffatomen, Aussagen über evtl. Störungen der Spinorientierung in der obersten Lage magnetischer Substanzen zu machen.

Mittels der vorhandenen Atomstrahlapparatur sind solche Experimente angebar. Als Modellsubstanz zur Klärung zusätzlicher Fragen magnetischer Natur wurde der Antiferromagnet MnO gewählt: für die (001)- Oberfläche diese Kristalls existierten nämlich bereits theoretische Vorhersagen meßbarer Effekte bei der Beugung von Wasserstoffatomen [25] .

An dieser Stelle soll nochmals die Bedeutung des Gas-Oberflächenpotentials für den Streuvorgang herausgestellt werden. Gleichgültig welche spezielle Fragestellung die Wahl einer bestimmten Probensubstanz motivierte, das erste Ziel wird in jedem Fall die Analyse diese Wechselwirkungspotentials sein. Dies geschieht - wie bereits eingangs erwähnt - mit Hilfe der Beobachtung der resonanzartigen selektiven Adsorption. Man wird deshalb permanent bemüht sein, das physikalische Verständnis diese Phänomens zu vertiefen.

So hat die Berechnung von Resonanzkurven mit gebundenen Oberflächenzuständen in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht [4], [5].

Diese Theorien fordern eine sehr intensive Kopplung zwischen gespiegeltem Strahl und Seitwärtsbeugungen. Sobald ein Resonanzübergang stattfindet, bewirkt diese Kopplung eine starke Umverteilung der Intensitäten bestimmter Beugungsordnungen. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, erweist sich das übersichtliche System D/LiF als sehr gut geeignet, um solche Aussagen quantitativ zu überprüfen. Die gefundenen Intensitätsdaten gaben Anlaß zu neuen, quantitativ korrekten Rechnungen. Als wesentlicher Punkt ist dabei zu nennen, daß rein elastische Theorien wegen mangelnder Berücksichtigung von - hier sogar verstärkt auftretenden - inelastischen Wechselwirkungen quantitativ unkorrekte Aussagen liefern.

Zur pauschalen Erfassung des Anteils von inelastischen Prozessen beim Streuvorgang dient der Debye-Waller-Faktor (DWF), wie er z.B. auch in der Neutronenbeugung und Elektronenbeugung benutzt wird.

Es gibt jedoch eine Messung für das System H/LiF [2] die zeigt, daß der DWF für den Bereich sehr kleiner Einfallsenergien E_i nicht vollständig zutreffend ist: so nimmt bei H/LiF für $E_i \rightarrow 0$ die Intensität des gespiegelten Strahls ab.

Diese Tendenz stimmt aber nicht mit dem Verhalten des DWF überein, und sollte auf diesem Grund durch Messungen am System H/KCl experimentell weiter abgesichert werden.

2. BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Die bei den Messungen verwendete Apparatur ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden [8],[9].

Auf Grund vielfältiger Verbesserungen und Umbauten in der Zwischenzeit sei jedoch hier nochmals kurz auf die wichtigsten Details eingegangen.

2.1. Vakuumsystem und Strahlerzeugung

Eine schematische Darstellung der Atomstrahlapparatur zeigt Abb. 1.

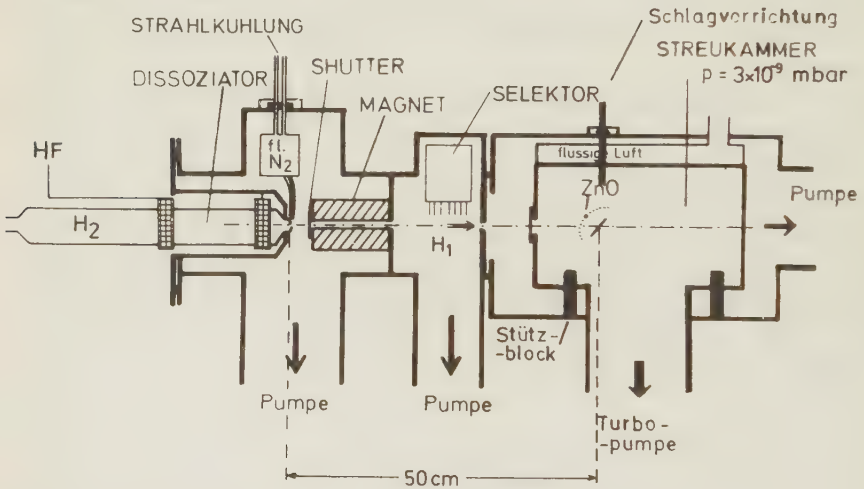


Abb. 1: Schematische Darstellung der Atomstrahlapparatur

Im Prinzip besteht die Anlage aus vier Kammern, die getrennt gepumpt werden.

In einem Pyrexglasrohr wird der atomare Wasserstoff mit Hilfe einer Hochfrequenzentladung erzeugt: dabei wird H_2 (oder auch D_2) dissoziiert.

Die Gasatome fliegen in nahezu cos-förmiger Richtungsverteilung aus der Öffnung des Entladungsrohres in den ersten Pumpraum. Durch eine Blende zwischen erster und zweiter Kammer wird aus dieser Verteilung ein Strahl ausgeblendet. Die Geschwindigkeitsverteilung des Atomstrahls kann gut durch eine Maxwellverteilung beschrieben werden.

Die Strahltemperatur beträgt üblicherweise 300 K, kann aber durch Kühlung der Austrittsöffnung abgesenkt werden.

Im zweiten Pumpraum durchläuft der Strahl zuerst einen Quadrupol-Elektromagneten, danach einen mechanischen Schlitzscheiben-Geschwindigkeitsselektor. Dieser blendet aus dem Atomstrahl einen Geschwindigkeitsbereich $v_{\min} \leq v_0 \leq v_{\max}$ aus. Der Selektor besitzt ein Auflösungsvermögen $R = (\Delta v/v)_{\text{FWHM}} = 12\%$. Nähere Angaben hierzu findet man bei [10].

Der Quadrupolmagnet kann zur Erzeugung eines hüllenspin-polarisierten Atomstrahls verwendet werden: das stark inhomogene Magnetfeld fokussiert eine Hälfte der Atome auf die Strahlachse. Dabei tritt zusätzlich eine Geschwindigkeitsvorselektion auf, die eine Verringerung der Breite der ursprünglichen Geschwindigkeitsverteilung bewirkt. Die Strahlintensität wird durch die Fokussierung bis um einen Faktor 4 gesteigert [8].

Der dritte Pumpraum, versorgt von einer Öldiffusionspumpe, stellt den Außenraum der Streukammer dar. Diese ist somit völlig von Vakuum umgeben. Auf diese Weise können an Stelle teurer UHV-Durchführungen solche einfacherer Konstruktion verwendet werden.

Eine kanalförmige Blende, die gerade den Strahl passieren läßt, ohne ihn zu beschneiden, trennt den dritten Pumpraum zur Selektorkammer hin ab. Hierdurch wirkt der durch den Strahl bedingte Druckanstieg im zweiten Pumpraum kaum auf das Außenvakuum der Streukammer. Zudem hängt der erreichbare Enddruck der Streukammer auch von der Güte des Vakuums im Außenraum ab.

Die eigentliche Streukammer, ihre Eintrittsblende gibt dem Strahl seine endgültige Form, ist ausheizbar (in der Praxis 470 K) und wird im Strahlbetrieb mit flüssigem Stickstoff gekühlt (typische Betriebstemperatur: 143 K); sie wird gepumpt von einer Turbomolekularpumpe. Der typische Enddruck ist dann $(1 - 3) \times 10^{-9}$ mbar.

Die ständige Kontrolle der Restgaszusammensetzung (hauptsächlich Massen 2 und 28) ermöglicht ein Quadrupol-Massenspektrometer.

Zur Spaltung von Proben im Ultrahochvakuum können eine Schlagvorrichtung (von außen bedient) und ein Spaltmechanismus im Streuflächenhalter herangezogen werden.

Sichtfenster in Streu- und Außenkammer erlauben die Kontrolle von Streuflächenposition, Detektorstellung und Spaltvorgang.

2.2. Streuflächenhalter und Winkeleinstellung

Dank der doppelwandigen Ausführung der Streukammer ("Vakuum im Vakuum") genügt es, sämtliche Achsen glatt durch die Wand der Innenkammer zu führen.

Abb. 2 zeigt die Lage der Achsenanordnung für Einfallswinkel und Detektorwinkel. Die Funktionsweise der Azimutdrehung der Streufläche wird in Abb. 3 deutlich.

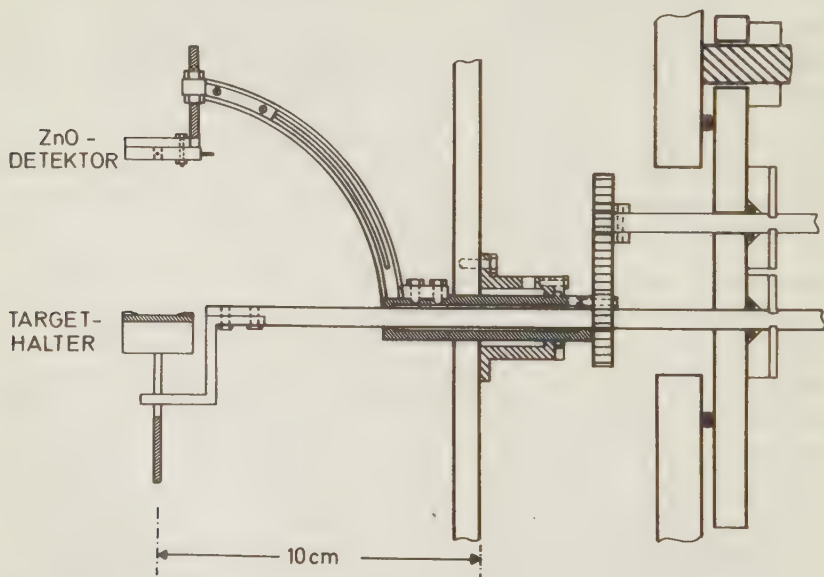


Abb. 2: Anordnung der Drehachsen zur Einstellung von Einfallswinkel und Detektorwinkel.

Der Detektor ist auf dem Bügel verschiebbar, bei konstantem Abstand zur Streufläche. Dies ermöglicht Messungen auch außerhalb der Einfallsebene des Atomstrahls.

Alle Winkeleinstellungen sind auf $0,2^\circ$ genau reproduzierbar. Zur Vermessung des direkten Strahls und während des Proben-spaltens kann die Streuflächenhalterung nach beiden Richtungen aus der Strahlachse geschoben werden.

Als Streuflächenhalter stehen zwei Ausführungen zur Verfügung:

Typ I: Integrierter Spaltmechanismus, wärmeleitende Verbindung zu externem Kühlreservoir, $T_{\min}$ etwa 140 K, (s. Abb. 3).

Typ II: Integriertes Reservoir für flüssigen Stickstoff, keine Spaltmöglichkeit der Probe, dafür Probentemperaturen unter 100 K möglich, s. Abb. 4.

Beide Haltertypen sind jedoch identisch bezüglich Art der Probenhalterung und Heizvorrichtung zum Einstellen der Temperatur der Streufläche.

Der zu untersuchende Kristall wird zwischen die Längsbacken der Halter eingespannt, ähnlich wie in einen kleinen Schraubstock. Die linke Backe (s. Abb. 3) ist auf die Höhe der Einfallswinkel-Drehachse des Targethalters justiert. Typische Abmessungen der Proben sind $10 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$, wobei dann eine Streufläche von $10 \times 20 \text{ mm}^2$ zur Verfügung steht.

Die Streuflächenheizung besteht aus ca. 1 m langem Ta-Draht, der als Doppelspirale gewickelt ist. Die elektrische Isolation von den Metallteilen des Halters bewirken Lagerhülsen aus Stenon. Ein Heizstrom von 2 A bei 20 V ergibt eine Temperatur von rund 450°C .

Die Temperaturmessung geschieht an einem Kupferblech (auf diesem ruht die Streufläche, darunter sind die Heizwicklungen) durch ein Cu-Konstantan-Thermoelement. Testmessungen mittels eines in eine Streufläche eingeschmolzenen Thermoelements zeigten Temperaturangleich zwischen Meßstelle und Streufläche nach etwa 5 Minuten.

Eine schematische Skizze des Spalthalters zeigt Abb. 3.

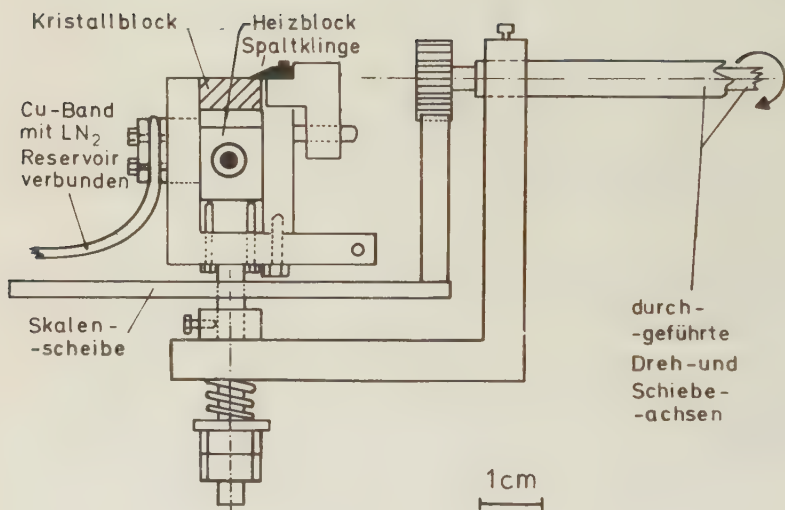


Abb. 3: Schematische Darstellung des Streuflächenhalters mit Spaltmöglichkeit, Anordnung der Durchführung und Zahnradmechanik für die azimuthale Drehung der Streufläche.

Der "Tieftemperaturhalter", Typ II, ist auf Abb. 4 zu sehen.

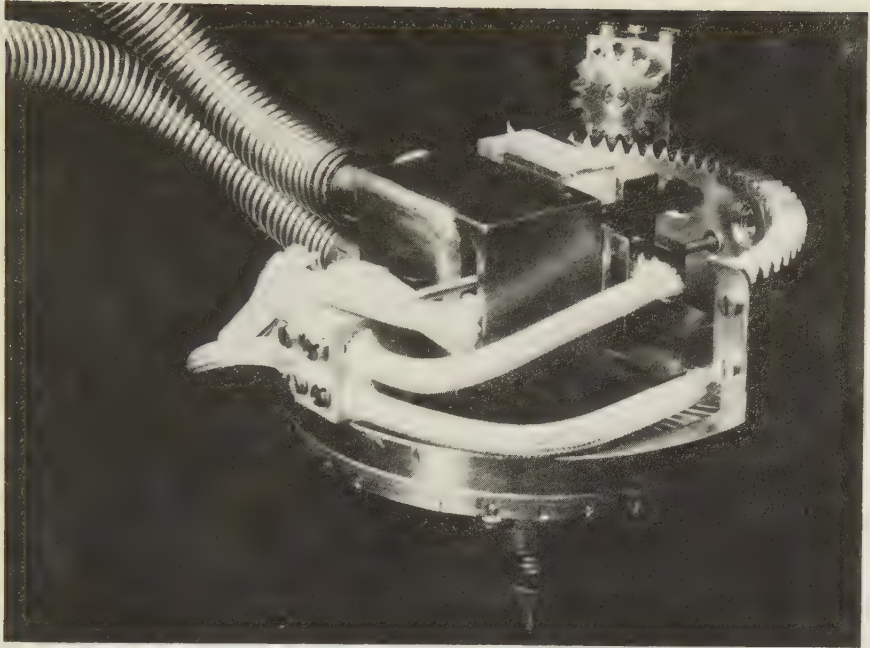


Abb. 4: Fotografie des Streulflächenhalters II. Die Versorgungsleitungen für den flüssigen Stickstoff, sowie die azimutale Drehmechanik sind zu erkennen.

2.3. Detektor

Als Detektor wurde ein ZnO-Einkristall verwendet. Treffen H- oder D-Atome auf einen ZnO-Kristall, so nimmt dessen elektrische Oberflächenleitfähigkeit zu. Anfangs ist diese Änderung proportional zur auftreffenden Intensität.

$$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{t=0} \propto \frac{\text{Zahl der Atome}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$$

Nach jeder Messung wird durch Ausheizen des Kristalls mit anschließender genügend langer Abkühlzeit der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt, so daß der Detektor erneut einsatzbereit ist. Der Vorgang wird elektronisch gesteuert [11], [12], ein Meßzyklus dauert 18 sec, bestehend aus Messen, Ausheizen und

Abkühlen. Während des Heizens und Kühlens unterbricht ein Shutter vor dem zweiten Pumpraum den Strahl.

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit wird die Betriebstemperatur des Kristalls mit Hilfe einer Regelschaltung auf $\pm 1^\circ \text{C}$ konstant gehalten.

Die Vorteile des ZnO-Detektors sind:

- a) geringe Ausmaße ($1 \text{ mm} \times 0,3 \text{ mm}$)
- b) hohe Empfindlichkeit (Nachweisgrenze bei 10^{11} Atomen/sec cm^2)
- c) nur Nachweis von H_1 bzw. D_1 (keine Sensitivität für H_2 und D_2)
- d) gute Winkelauflösung (je nach Anordnung $0,5^\circ$ bis $1,5^\circ$)

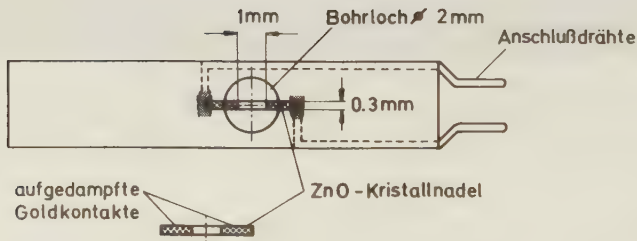


Abb. 5: ZnO Kristallnadel, als Detektor eingebaut in einem Halter.

3. CHARAKTERISIERUNG DER PHYSIKALISCHEN GAS-OBERFLÄCHEN-WECHSELWIRKUNG

Im folgenden wird die rein physikalische Polarisations-Wechselwirkung zwischen dem anfliegenden neutralen Gasatom und der Oberfläche des Festkörpers behandelt.

Chemische Reaktionen mit der Oberfläche - hierzu sei auch die Rekombination der Gasatome zu Molekülen über die Wechselwirkung mit dem Festkörper gezählt - können bei der vorliegenden Untersuchung bis auf eine Ausnahme (siehe Abschnitt 6.1.) völlig ausgeschlossen werden.

3.1. Streubedingungen beim Einsatz thermischer Atomstrahlen

Bei Verwendung thermischer Atomstrahlen stehen Einfallssenergien der Gasteilchen im Bereich 10 meV bis ca. 150 meV zur Verfügung.

Die de-Broglie-Wellenlängen leichter Gaspartikel (H, D, H₂, D₂, He) liegen dann im Gebiet von rund 0,3 nm bis 0,03 nm, sind also mit den Gitterkonstanten von Festkörpern in der Größenordnung vergleichbar.

Um eine Strecke von 0,1 nm zurückzulegen, benötigt z.B. ein thermisches Wasserstoffatom ungefähr 3×10^{-14} s. Diese Zeitangabe sei zunächst zur groben Abschätzung der Dauer der Wechselwirkung vorweggenommen.

3.2. Ursprung und Form des Potentials

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen des Gasatoms und der Festkörperbausteine bestimmt den räumlichen Verlauf des Streupotentials:

für größere Abstände sorgt die Polarisationswechselwirkung zwischen den Hüllen für die Anziehung des Gasteilchens. Bei dieser sogenannten "Van der Waals-Wechselwirkung" kann jede chemische Austausch-Wechselwirkung ausgeschlossen werden.

Sobald sich - mit weiterer Annäherung des Gasatoms an ein Oberflächenatom - die Elektronenhüllen überlappen, kommt es zur Abstoßung zwischen den beiden Partnern. Das Gasatom kann sich somit höchstens bis auf den van der Waals-Radius an die Festkörperoberfläche nähern. Auf Grund seiner thermischen Energie hat es überhaupt keine Möglichkeit, die oberste Monolage des Kristalls zu durchdringen.

Diese Konstellation verleiht der Streuung thermischer Atomstrahlen ihre geradezu einmalige Oberflächensensitivität und Zerstörungsfreiheit im Vergleich zu vielen anderen Methoden der Oberflächenanalyse.

Auf Grund ihres eben dargestellten qualitativen Verhaltens kann die Gas-Oberflächen-Wechselwirkung durch eine Potentialfunktion folgender Charakteristik beschrieben werden:

- a) im Bereich unmittelbar vor der Oberfläche steil abstoßend
- b) für größere Abstände ein attraktiver Teil, der im Unendlichen asymptotisch gegen Null geht.

Speziell bei Ionenkristallen wird der abstoßende Teil eine starke Variation parallel zur Oberfläche aufweisen, da bei diesem Typ von Festkörpern die Elektronen sehr gut am Ort des Gitterbausteins lokalisiert sind.

Umgekehrt kommt die längerreichweitige attraktive Wechselwirkung durch eine größere Anzahl von Gitterbausteinen zustande. Man darf deshalb den anziehenden Teil (b) als konstant parallel zur Oberfläche ansehen.

Eine detaillierte Zusammenstellung verschiedener Methoden zur Berechnung solcher Potentialkurven und ausführliche Literaturangaben hierzu finden sich bei Hoinkes [2].

Als erläuterndes Beispiel ist in Abb. 6 das Potential für Ar-NaCl (001) dargestellt, welches Rogowska durch Summation über Paarpotentiale berechnete [13].

Deutlich tritt in Abb. 6 die starke Variation des abstoßenden Astes mit der Position des Gasatoms über der Einheitszelle (Punkte A, B, C, D) in Erscheinung.

Dagegen ist der anziehende Teil für größere Abstände in jeder Richtung praktisch konstant.

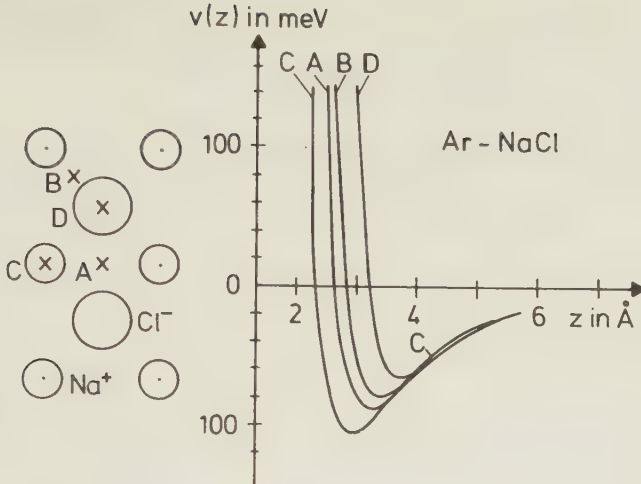


Abb. 6: Beispiel eines berechneten physikalischen Gas-Oberflächen-Potentials [13]. Für verschiedene Plätze A, B, C, D über der Einheitszelle ist der Verlauf der potentiellen Energie eines Ar-Atoms bei Annäherung an eine NaCl (001) Fläche dargestellt.

Unter Ausnutzung der Gitterperiodizität bietet sich eine sehr allgemeine Darstellung einer solchen Potentialfunktion über eine Fourier-Entwicklung an:

$$v(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} v_{\underline{G}}(z) \cdot \exp(i \cdot \underline{G} \cdot \underline{R}) \quad (3.1)$$

Der Ortsvektor des Gasatoms ist gegeben durch $\underline{r} = (\underline{R}, z)$, wobei die Komponente $\underline{R}$ parallel zur Oberfläche ist; die z -Richtung steht senkrecht zur Oberfläche.

$\underline{G}$ stellt einen zweidimensionalen Vektor des reziproken Oberflächengitters dar. Bei einem quadratischen Gitter ergibt sich: $\underline{G} = g(m, n)$; dabei ist g mit der Gitterkonstanten l verknüpft: $g = (2\pi / l)$.

Die Komponente $v_{00}(z)$ der Fourierentwicklung (3.1) stellt deren Hauptterm dar, und gibt das parallel zur Oberfläche gemittelte Potential wieder.

Da die periodische Potentialstruktur nur in geringen Abständen von der Oberfläche in Erscheinung tritt, können die höheren Fourierkomponenten $v_{\underline{G}}(z)$ der Entwicklung - dann $\underline{G} \neq (0,0)$ - als rein abstoßend angesetzt werden.

Im Zusammenhang mit Modellpotentialen wird in Abschnitt 5.5. nochmals kurz auf diesen Ansatz eingegangen werden.

4. STREUUNG VON WASSERSTOFF AN (001)-SPALTFLÄCHEN VON KCl, RbCl UND KBr

4.1. Präparation der Alkalihalogenid-Oberflächen

Die eigentlichen Spaltflächen wurden erzeugt durch Spaltung eines Einkristallblocks ($10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$) an Luft.

Lieferant des ultrareinen Materials war die Firma Dr. Korth in Kiel. Die gewonnenen Streuflächen wurden sofort in den Targethalter eingebaut und anschließend die mit reinem Stickstoff belüftete Apparatur angepumpt.

Ausheizen der Proben auf 250°C während der Nacht erlaubte schon bei den ersten Streuversuchen am darauffolgenden Tag reproduzierbares Streuverhalten der Kristalloberfläche zu beobachten: selbst nach weiterem Ausheizen im UHV war keine Steigerung der elastischen Streuintensitäten, im Vergleich zum Anfangswert, festzustellen.

Dieses Verfahren, nämlich Heizen für ca. 10 Stunden, wurde bei allen Spaltflächen vor jedem Meßlauf beibehalten.

Leider ist in der benutzten Apparatur keine weitere Möglichkeit der Analyse der Streuflächensauberkeit möglich; jedoch darf ebenso aus umfangreichen SIMS-Untersuchungen verschiedener Alkalihalogenide auf die ausreichende Wirkung der beschriebenen Reinigungsprozedur geschlossen werden [14], [15].

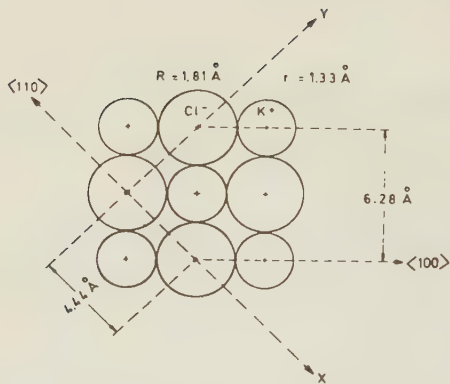
Das Verhalten von KCl bezüglich Adsorption aus dem Restgas bei tiefen Streuflächentemperaturen wird noch in Abschnitt 5.6. näher beschrieben.

4.2. Oberflächenparameter

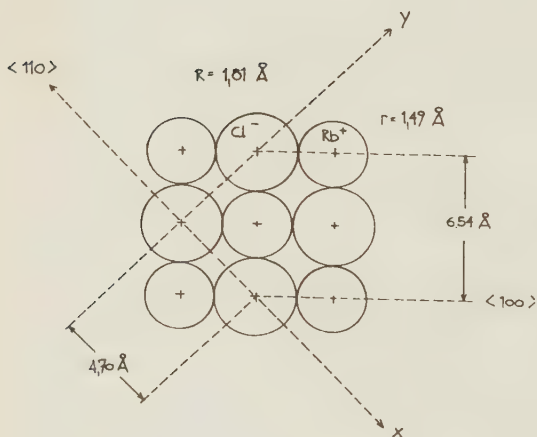
Die drei Alkalihalogenide besitzen eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur. Sie spalten bevorzugt parallel zur (001)-Ebene. Somit ergibt sich im Idealfall ein quadratisches Gitter von $(\text{Alkali})^+$ - und $(\text{Halogen})^-$ -Ionen.

Eine schematische maßstäbliche Darstellung der Oberflächen ist in Abb. 7 gezeigt.

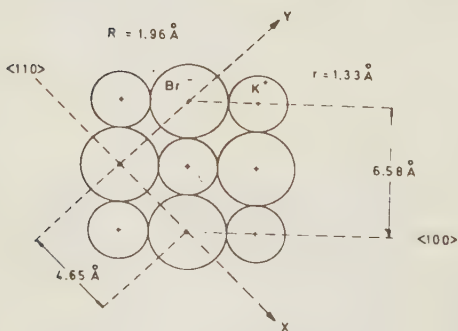
Abb. 7:
Schematische Darstellung der



a) KCl-(001)-
Oberfläche



b) RbCl-(001)-
Oberfläche



c) KBr-(001)-
Oberfläche

alle Zeichnungen sind
maßstäblich; Ionenradien
nach Goldschmidt
[16].

4.3. Streugeometrie

Die den Experimenten zugrunde liegende Streugeometrie ist in der Abb. 8 dargestellt. Eigens durch Schraffur hervorgehoben wurde die Einfallsebene des Strahls, definiert als Ebene durch Strahlachse und der z-Achse, die senkrecht auf der Oberfläche steht. Innerhalb dieser Einfallsebene bewegt sich in der Regel auch der Detektor für den Wasserstoff. (Ausnahme: "out-of-plane"-Messungen in Abschnitt 7.5.)

Die azimutale Orientierung der Einfallsebene, relativ zu den Kristallachsen, wird durch den Drehwinkel γ beschrieben. $\gamma = 0^\circ$ bedeutet, daß die $\langle 110 \rangle$ -Richtung in der Einfallsebene liegt.

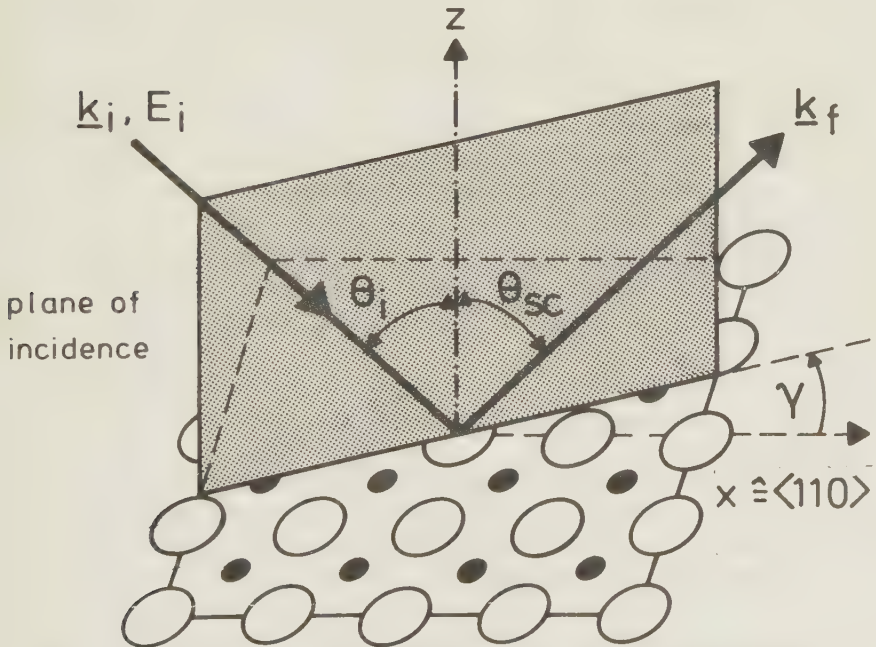


Abb. 8: Die zugrunde liegende Streugeometrie mit Festlegung der Achsen des Koordinatensystems. Die Einfallsebene des Strahls ist durch Schraffur hervorgehoben.

4.4. Winkelverteilungen an KCl, RbCl und KBr

Die Diskussion der physikalischen Gas-Oberflächen-Wechselwirkung im Abschnitt 3. machte deutlich, daß alle Atome des einlaufenden Strahls wieder von der Oberfläche zurückgestreut werden.

Zur ersten Feststellung der Streueigenschaften einer Probe wurde die Intensitätsverteilung der gestreuten Atome innerhalb der Einfallsebene (s. Abb. 8) aufgenommen.

Der Streumechanismus läßt sich grob in zwei Prozeßtypen unterteilen, welche dann die Art des Intensitätsverlaufs über dem Streuwinkel bestimmen:

- I) Kohärente Streuung: dieser Streuvorgang erzeugt signifikante Peaks in der Winkelverteilung (Reflexion, Beugung).
- II) Diffuse Streuung: hierzu zählen inkohärente und inelastische Streuung. Der Intensitätsverlauf hängt meistens cos-förmig vom Streuwinkel ab.

Schließlich sei noch bemerkt, daß in der vorliegenden Untersuchung keine Energieanalyse der rückgestreuten Teilchen vorgenommen werden konnte. Dieser Umstand muß bei einer exakten quantitativen Auswertung von elastischen Beugungsintensitäten berücksichtigt werden. (Genauerer hierzu in Abschnitt 7.2.)

In den folgenden Abbildungen 9, 10 und 11 sind die an KCl, RbCl und KBr erhaltenen Winkelverteilungen wiedergegeben. Gemeinsam ist allen drei Verteilungen der deutlich ausgeprägte diffuse cos-Untergrund.

Die Intensität in Spiegelrichtung beträgt in der Reihenfolge KCl, RbCl, KBr im jeweiligen Maximalfall etwa 8 %, 6 % und 3 % des einlaufenden Strahls.

Diese Intensität setzt sich zusammen aus dem gespiegelten Strahl - das ist die (0,0)-Beugungsordnung mit der Form des einfallenden Strahls - und einem breiten Untergrund. Genauer dargelegt wird dieser Sachverhalt in Abschnitt 7.2.

Die Form der Beugungspeaks, das sind für $\gamma = 0^\circ$ die (m,0)-, für $\gamma = 45^\circ$ die (m,m)-Maxima, wird weitgehend durch die Transmissionsfunktion des Geschwindigkeitsselektors gegeben.

Aus der Lage der Beugungsmaxima kann auf die wirksame Oberflächengitterkonstante geschlossen werden.

H → KCl(001)

$T_{SF} = 160 \text{ K}$

$E_i = 48,5 \text{ meV}$

$\gamma = 0^\circ$

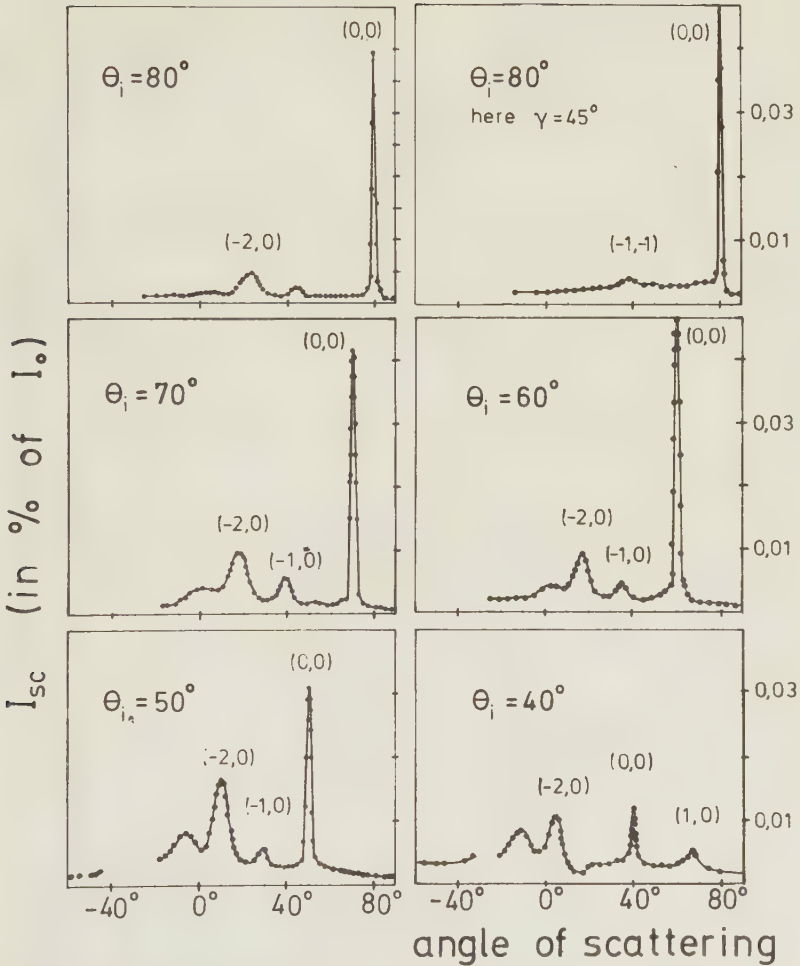


Abb. 9: Winkelverteilungen in der Einfallsebene gestreuter H-Atome an der KCl-(001)-Fläche für verschiedene Einfallswinkel θ_i . Die Beugungsordnungen sind für $\gamma = 0^\circ$ vom Typ $(m,0)$; für $\gamma = 45^\circ$ beobachtet man die mit (m,m) indizierten Peaks.

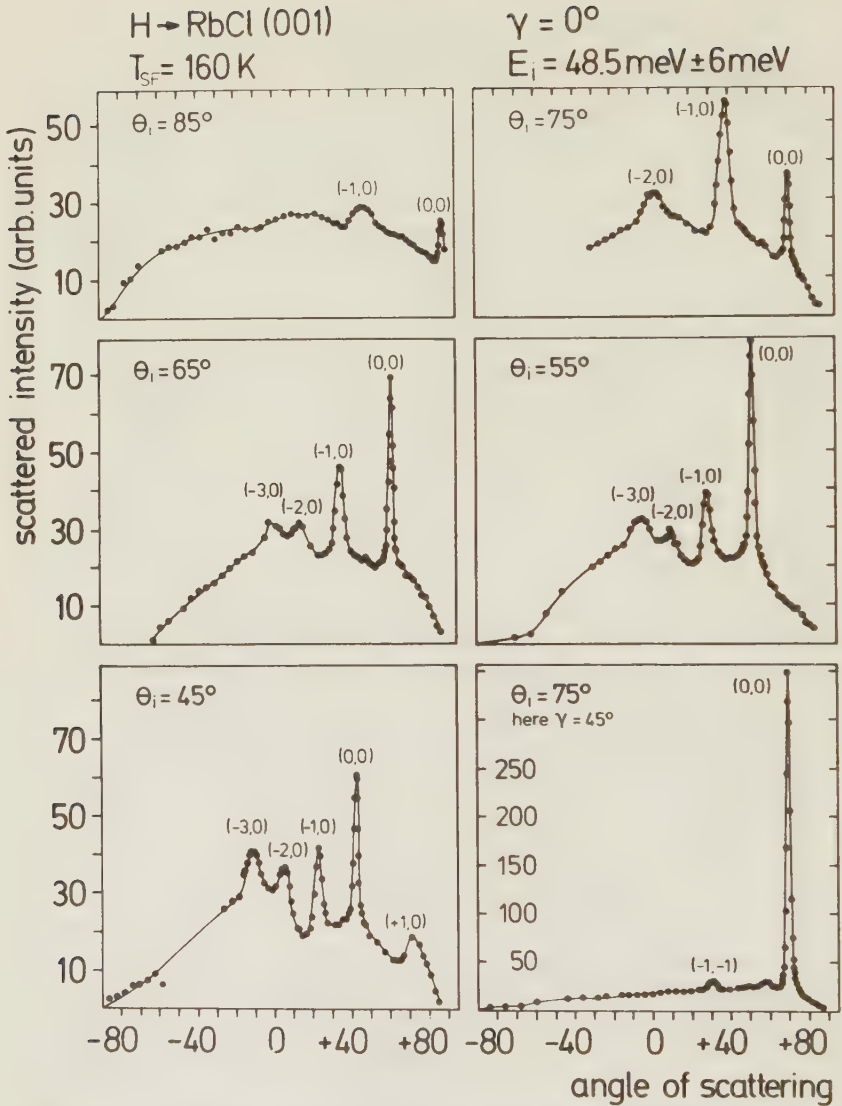


Abb. 10: Winkelverteilung in der Einfallsebene gestreuter H-Atome an der RbCl-(001)-Oberfläche für verschiedene Einfallswinkel θ_i .

H $\rightarrow$ KBr (001)

$T_{SF} = 160$ K

$E_i = 48.5 \text{ meV} \pm 6 \text{ meV}$

$\gamma = 0^\circ$

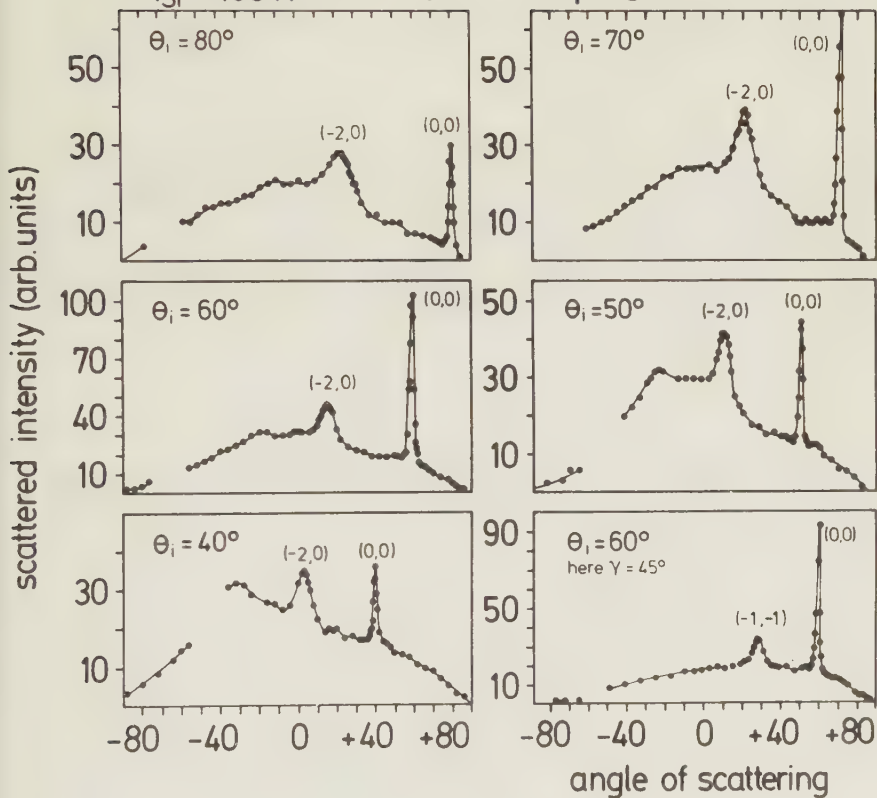


Abb. 11: Winkelverteilung in der Einfallsebene gestreuter H-Atome an der KBr-(001)-Fläche für verschiedene Einfallswinkel θ_i .

Es konnten im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen ($\Delta l/l \approx 7\%$) keine Abweichungen von den Volumenwerten (vgl. Abb. 7) gefunden werden:

$$l_{\text{KCl}} = 0,45 \text{ nm} ; l_{\text{RbCl}} = 0,46 \text{ nm} ; l_{\text{KBr}} = 0,44 \text{ nm}$$

$$\text{dabei ist } \Delta l = \begin{cases} +0,03 \text{ nm} \\ -0,01 \text{ nm} \end{cases}$$

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten :
TEAD ist sicher keine Präzisionsmethode für die Bestimmung der Gitterkonstanten. Zudem ist hier die Gitterkonstante in Richtung parallel zur Oberfläche gemeint. Hier erwartet man für evtl. Abweichungen vom Volumenwert plausiblerweise kleinere Werte, als bei Abweichungen für die letzte Atomlage in der Richtung senkrecht zur Oberfläche.

5. DETAILLIERTE ANALYSE ELASTISCHER STREUINTENSITÄTEN

Die Parameter der Wechselwirkungs-Potentiale sollen über die Beobachtung von selektiver Adsorption gewonnen werden. Dies verlangt nach einer genauen Untersuchung der elastischen Streuintensitäten und hier insbesondere des gespiegelt reflektierten Strahles.

5.1. Theoretische Beschreibung der elastischen Streuung mittels Partialwellen

In dem mittels Abb. 8 eingeführten Koordinatensystem stellen sich der Ortsvektor $\underline{r}$ und der Wellenvektor $\underline{k}_i$ des Gasteilchens dar als

$$\underline{r} = (\underline{R}, z) \quad (5.1)$$

$$\underline{k}_i = (\underline{K}, k_z) \text{ mit } \underline{K} = (K_x, K_y) \quad (5.2)$$

Es treten im weiteren noch die Vektoren des zweidimensionalen reziproken Fourier-Gitters der Oberfläche auf, definiert durch

$$\underline{G} = m \underline{G}_1 + n \underline{G}_2 \quad \text{mit } (m, n \in \mathbb{Z}), \quad (5.3)$$

wobei man die beiden Basis-Gittervektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$ aus den fundamentalen Translationsvektoren der Oberfläche, $\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ erhält:

$$\underline{G}_1 = 2\pi \cdot \frac{\underline{L}_2 \times \underline{z}}{(\underline{L}_1 \times \underline{L}_2) \cdot \underline{z}} \quad \underline{G}_2 = 2\pi \cdot \frac{\underline{z} \times \underline{L}_1}{(\underline{L}_1 \times \underline{L}_2) \cdot \underline{z}} \quad (5.4)$$

Im Falle eines quadratischen Oberflächengitters mit der Gitterkonstanten 1 kann dann $\underline{G}$ dargestellt werden als

$$\underline{G} = \frac{2\pi}{1} (m, n) \quad (5.5)$$

Die Entwicklung des Potentials in eine Fourierreihe wurde bereits in Abschnitt 3.2. mittels Gleichung (3.1) durchgeführt. Nach dem Bloch-schen Theorem kann außer dem Potential auch die Wellenfunktion $\psi(\underline{r})$ des Gasatoms als Reihe dargestellt werden:

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} \psi_{\underline{G}}(z) \cdot \exp [i(\underline{K} + \underline{G})\underline{R}] \quad (5.6)$$

Jedes Glied der Reihe faktorisiert also in einen Teil senkrecht zur Oberfläche (z-Abhängigkeit) und einen Term parallel zur Oberfläche. Die beiden Ansätze von Potential und Wellenfunktion müssen die Schrödinger-Gleichung erfüllen:

$$\left[\nabla^2 + k_i^2 - \left(\frac{2m}{\hbar^2} g \right) \cdot V(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r}) = 0 \quad (5.7)$$

Nach einigen Umformungen erhält man folgendes System gekoppelter Differentialgleichungen:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_{G_z}^2 \right] \psi_{\underline{G}}(z) - \left(\frac{2m}{\hbar^2} g \right) \cdot \sum_{\underline{G} \neq \underline{G}'} v_{\underline{G}-\underline{G}'}(z) \psi_{\underline{G}'}(z) = 0 \quad (5.8)$$

Die Größe $k_{G_z}^2$ ist für die spätere Diskussion noch wichtig und ist definiert als:

$$k_{G_z}^2 = k_i^2 - (\underline{K} + \underline{G})^2 \quad (5.9)$$

Die Lösungen $\psi_{\underline{G}}(z)$ des Gleichungssystems (5.8) stellen die z-Abhängigkeit der verschiedenen Beugungswellen $\Phi_{\underline{G}}(\underline{r})$ dar:

$$\Phi_{\underline{G}}(\underline{r}) = \psi_{\underline{G}}(z) \cdot \exp [i(\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R}] \quad (5.10)$$

Auf numerische Lösungen dieses Streuproblems soll hier nicht eingegangen werden. Ausführliche Erörterung verschiedener Methoden und verwendeter Modellpotentiale findet man z.B. bei Goodman [17], oder auch Garcia [18], um nur einige wenige zu nennen.

Die Partialwellen $\psi_{\underline{G}}(z)$, als Lösungen von (5.8), sollen im folgenden auf ihre physikalische Bedeutung hin unterschieden werden:

Im Experiment können nur solche Beugungswellen beobachtet werden, deren Intensität $|\Phi_{\underline{G}}(\underline{r})|^2$ für $z \rightarrow \infty$ nicht verschwindet. Das diesbezügliche Verhalten entscheidet das Vorzeichen der in Gl. (5.9) definierten Größe $k_{G_z}^2$.

Fall a) $\underline{k}_{Gz}^2 > 0$: man erhält auslaufende ebene Wellen, die im folgenden auch als "offene Kanäle" bezeichnet werden. Ihre aktuellen $\underline{G}$ -Vektoren sind im weiteren durch Verwendung des Buchstabens $\underline{F}$ herausgestellt.

Die asymptotische Form solcher $\underline{F}$ -Kanal-Wellenfunktionen ist:

$$\underline{\psi}_{\underline{F}}(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} L^{-1/2} \cdot [\exp(-ik_{iz} \cdot z) \cdot \delta(\underline{F}, 0) + S_{\underline{F}} \cdot \exp(ik_{\underline{F}z} \cdot z)] \quad (5.11)$$

Dabei stellt $L^{-1/2}$ die Normierung richtig, k_{iz} ist die z -Komponente des Wellenvektors $\underline{k}_i$ und $\delta(\underline{F}, 0)$ das Kronecker-Symbol. Wichtig für die experimentelle Beobachtung ist die Amplitude $S_{\underline{F}}$, die mit der meßbaren Wahrscheinlichkeit $P_{\underline{F}}$ von Beugung in den betrachteten $\underline{F}$ -Kanal verknüpft ist:

$$P_{\underline{F}} = \left(\frac{k_{\underline{F}z}}{k_{iz}} \right) \cdot |S_{\underline{F}}|^2 \quad (5.12)$$

Als grundlegende Forderung gilt natürlich Erhaltung der Teilchenzahl bei den Beugungsprozessen. Die $P_{\underline{F}}$ müssen somit als Randbedingung erfüllen:

$$\sum_{\underline{F}} P_{\underline{F}} = 1 \quad (5.13)$$

Fall b) $\underline{k}_{Gz}^2 < 0$: Die Wellenfunktionen solcher Kanäle gehen asymptotisch gegen Null, wenn z beliebig groß wird:

$$\underline{\psi}_{\underline{G}}(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 0 \quad (5.14)$$

Bei diesen "geschlossenen Kanälen" gibt es einen für den Streuvorgang bedeutenden Spezialfall negativer k_{Gz}^2 -Werte, der im folgenden Abschnitt gesondert behandelt wird.

5.2. Selektive Adsorption

Noch immer betrachten wir den Bereich $k_{Gz}^2 < 0$. Nun soll aber diese negative Energie senkrecht zur Oberfläche genau gleich dem Energieeigenwert E_j eines gebundenen Zustandes des $v_{00}(z)$ -Potentialtermes sein.

$$k_{Gz}^2 = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \cdot E_j < 0 \quad (5.15)$$

Solche spezielle Kanäle werden auch als "Resonanz mit einem gebundenen Zustand bezeichnet". Das Teilchen ist parallel zur Oberfläche frei beweglich - (mit dem Wellenvektor $\underline{K} + \underline{G}$) - senkrecht zur Oberfläche jedoch gebunden.

Spaltet man die Gesamtenergie des Teilchens auf in einen Parallelanteil $E_{j;(\underline{K}+\underline{G})}''$ und einen Anteil in z-Richtung, so lautet die "Resonanzbedingung":

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_g}\right) \cdot k_i^2 = E_{j;(\underline{K} + \underline{G})}'' + E_j \quad (5.16)$$

In erster Näherung läßt sich dabei die Parallelenergie $E_{j;(\underline{K}+\underline{G})}''$ des gebundenen Atoms recht gut durch die eines freien Teilchens bezüglich der Bewegung in (x,y)-Richtung beschreiben:

$$E_{j;(\underline{K} + \underline{G})}'' = \left(\frac{\hbar^2}{2m_g}\right) \cdot (\underline{K} + \underline{G})^2 \quad (5.17)$$

Merkliche Abweichungen von diesem Verhalten treten nur im Falle der Entartung von Resonanzzuständen auf.

Auf solche Bandstruktureffekte soll hier aber nicht weiter eingegangen werden. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Problem findet man bei Hoinkes [2], wo auch experimentelle Ergebnisse angeführt sind.

Der Einfluß von Resonanzkanälen auf den Beugungsvorgang und damit auf die Intensität der auslaufenden Strahlen kann qualitativ so verstanden werden:

Die gebeugten Strahlen $\underline{F}$ sind sowohl untereinander, als auch an den einlaufenden Strahl $\underline{O}$, durch die periodischen Terme $v_{\underline{G}}(z)$ des Gas-Oberflächenpotentials gekoppelt.

Der durchgezogene Kreisbogen mit Radius k_i ist die Trennungslinie zwischen dem Bereich offener und dem geschlossener Kanäle (vgl. Gleichung (5.9)). Im dargestellten Beispiel ist klar zu erkennen, daß die (0,1)-Beugungsordnung (wie auch weitere Beugungsordnungen im schraffierten Bereich), eine zur Oberfläche parallele Komponente ($K_{res} = |K + G|$) des Wellenvektors besitzt, welche schon größer ist als k_i . Für die spezielle, in Abb.12 gezeichnete Orientierung des reziproken Gitters zur Einfallsebene (beschrieben durch den Azimutwinkel γ), trifft der Vektor K_{res} jedoch nur für die (0,1)-Beugung auf den Resonanzkreis (gestrichelter Bogen). Der Radius dieses Kreises wird durch k_i und die Bindungsenergie E_j des beteiligten gebundenen Zustandes bestimmt. In der Darstellung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Zustand berücksichtigt.

Somit läßt sich bei geeigneter Wahl der Einschußgeometrie die Resonanzbedingung (5.16) "einstellen".

Aus einem gebundenen Zustand können dann die Gasatome durch nochmalige Beugung in offene Kanäle gelangen. Bevorzugt werden hierbei jedoch solche Beugungen, die mit einer möglichst niedrigen Fourierkomponente des Wechselwirkungs-Potentials stattfinden: also z.B. von (m, n) durch (-1, 0) zu (m-1, n).

5.3. Experimentelle Methoden zur Beobachtung der selektiven Adsorption

Die Umverteilung der Beugungsintensitäten im Resonanzfall macht sich im Experiment durch relative Maxima oder Minima der beobachteten offenen Kanäle bemerkbar.

Bei fest vorgegebenem k_i^2 erlauben die Werte der Einschußparameter im Resonanzfall (diese seien mit $\theta_{i,res}$ und γ_{res} bezeichnet) dann die Bestimmung des Energieeigenwertes E_j des beteiligten gebundenen Zustandes.

Im Falle eines quadratischen Oberflächengitters kann man die Resonanzbedingung (5.16) umschreiben zu:

$$E_j = \left(\frac{\hbar^2}{2m_g} \right) \left[k_i^2 \cos^2(\theta_{i,res}) - 2k_i g \cdot \sin(\theta_{i,res}) \cdot (m \cdot \cos(\gamma_{res}) + n \cdot \sin(\gamma_{res})) - (m^2 + n^2) g^2 \right] \quad (5.18)$$

Der gespiegelte Strahl ist im Experiment im Vergleich zu den Beugungspeaks einfacher zu verfolgen.

Man untersucht - bei festgehaltener Einschubeenergie E_i - die Intensität des (0,0)-Strahls bei Variation von:

- I) Azimutwinkel γ ; dabei bleiben E_i und Einfallswinkel θ_i konstant. Man erhält Kurven des Typs $I_{00} = f(\gamma)$.
- II) Einfallswinkel θ_i ; hierbei sind E_i und der Azimutwinkel γ festgehalten. Es ergeben sich Meßwerte der Form $I_{00} = f(\theta_i)$.

In der Resonanzbedingung (5.16) erscheint der aktuelle Übergangs-Gittervektor als zunächst noch unbestimmte Größe. Jedoch läßt sich das Zahlenpaar (m,n) sehr zuverlässig nach der folgenden Methode zuordnen:

Nach kurzer Umformung stellt die Resonanzbedingung die Gleichung eines Kreises in der $(K_x - K_y)$ -Ebene dar:

$$(K_x + m \cdot g)^2 + (K_y + n \cdot g)^2 = \left(\frac{2m_g}{h^2}\right) \cdot (E_i + |E_j|) \quad (5.19)$$

Der Kreisradius K_{res} beträgt $\left[\left(2m_g/h^2\right) \cdot (E_i + |E_j|)\right]^{1/2}$ und der Mittelpunkt ist die Stelle $-(m,n) \cdot g$ im $\underline{K}$ -Raum.

Verfolgt man eine bestimmte Resonanz über mehrere $(\gamma_{res}, \theta_{i,res})$ -Paare, so liegen die zu dieser Resonanz gehörenden $\underline{K}$ -Komponenten auf dem durch (5.19) gegebenen Kreisbogen.

Der Kurventyp $I_{00} = f(\gamma)$ zeigt die Symmetrie des quadratischen Oberflächengitters. Aus (5.18) folgt:

- I) Symmetrie um $\gamma = 0^\circ$. Übergänge in einen Zustand E_j mit Vektoren (m,n) und (m,-n) liegen symmetrisch zu $\gamma = 0^\circ$.
- II) Symmetrie um $\gamma = 45^\circ$. Übergänge mittels (m,n) und (n,m) in einen Zustand E_j liegen symmetrisch zu $\gamma = 45^\circ$.

Rein qualitativ ist dieser Sachverhalt in Abb. 13 dargestellt. Für zwei "synthetische Zustände" $|E_0\rangle, |E_1\rangle$ ist der Charakter der $(\gamma_{res}, \theta_{i,res})$ -Zuordnung bei Variation des Einfallswinkels $\theta_{i,res}$ aufgezeigt bei festgehaltener Einschubeenergie. Man erkennt:

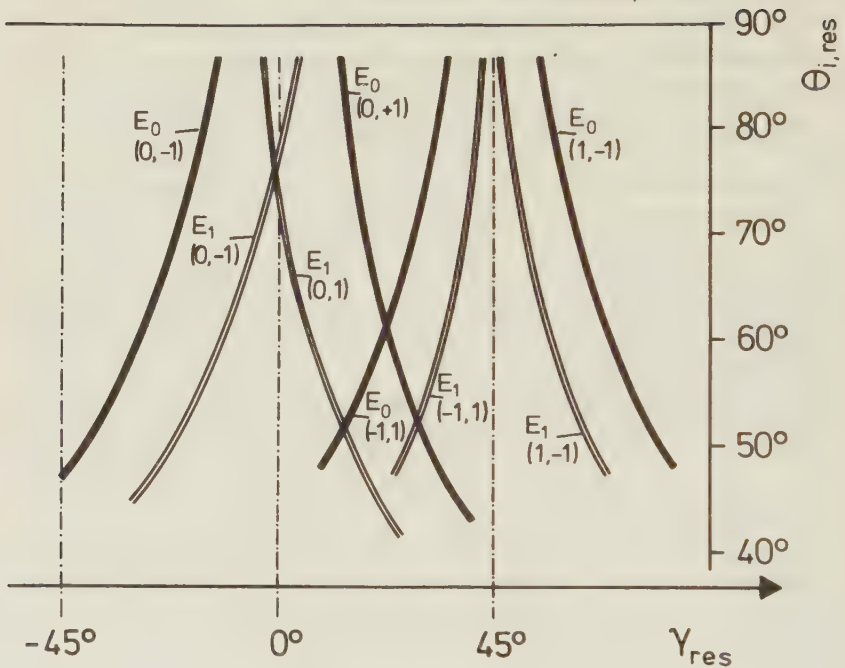


Abb. 13: Prinzipielle, qualitative Darstellung der Lage von Übergängen in zwei gebundene Zustände mit $|E_0| > |E_1|$, bei Variation des Einfallswinkels θ_i . Die gewählten (m, n) -Paare sind rein willkürlich, stellen aber die in der Praxis am häufigsten realisierten Übergänge dar. Die Einfallensenergie E_i ist konstant.

- a) die symmetrische Lage der Resonanzen bei $\gamma = 45^\circ$ und $\gamma = 0^\circ$
- b) der tiefere Zustand E_0 liegt weiter vom jeweiligen Symmetriezentrum entfernt als der weniger tief gebundene Zustand E_1 , wenn beide auf der gleichen Seite der Symmetrieachse erscheinen.
- c) Übergänge mittels desselben Vektors (m, n) in E_0 und E_1 schneiden sich niemals.
- d) mit flacherem Einfallswinkel findet eine "Fokussierung" der Lage der Resonanzen zu den Symmetriezentren hin statt.

Die Berücksichtigung der Punkte a) bis d) erleichtert z.B. die Zuordnung der Gittervektoren, die Entscheidung, ob zwischen zwei gefundenen E_j -Bindungsenergien evtl. noch eine dritte existiert, oder auch die Abschätzung, ob der tiefste beobachtete Zustand auch tatsächlich das E_0 -Niveau darstellt.

Gezielte Veränderung der Einfallenergie unterstützt zudem die Tendenz d). Deshalb empfiehlt es sich, für verschiedene Einfallenergien Kurven des Typs $I_{oo} = f(\gamma)$ aufzunehmen. Zudem ergibt sich damit eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit für die ermittelten Bindungsenergien E_j .

5.4. Experimentelle Ergebnisse an Oberflächen von KCl, RbCl und KBr

Nachdem die funktionale Abhängigkeit $I_{oo} = f(\gamma)$ grob charakterisiert wurde, sollen nun die Meßergebnisse für die drei Spaltflächen vorgestellt werden.

Man erhält die erwartete Symmetrie, der Kurvenverlauf ist jedoch sehr reich strukturiert.

- a) Beim KCl, Abb. 14 bis 16, sind die Minima noch verhältnismäßig eng. Auffallend der starke Übergangstyp über (1,1)-Vektoren.
- b) auch beim RbCl sind diese Übergänge deutlich ausgeprägt. Hier werden die Resonanzen jedoch schon recht breit.
Seite 37 mit 39, Abb. 17 bis Abb. 19.
- c) schließlich liegt beim KBr keine vernünftige Auflösung in lokalisierbare Minima mehr vor. (Abb. 20.) Auch die Variation der Einschußenergie ändert an diesem Sachverhalt wenig:
Abb. 21 auf Seite 41.

Auf Grund der, im Vergleich zu LiF zum Beispiel, schon recht großen Gitterkonstanten l , sind bei den Resonanzübergängen höher indizierte Gittervektoren beteiligt, welche die Struktur der $I_{oo}(\gamma)$ -Abhängigkeit sehr komplex gestalten. Der Versuch, einfache (0,1)-Übergänge dominieren zu lassen (wie beim System D/LiF s. Abschnitt 7.5.), indem ein ähnliches Verhältnis von (l/λ) oder auch extrem niedere Einfallenergien realisiert wurden, schlug fehl: die Strukturen wurden nicht einfacher.

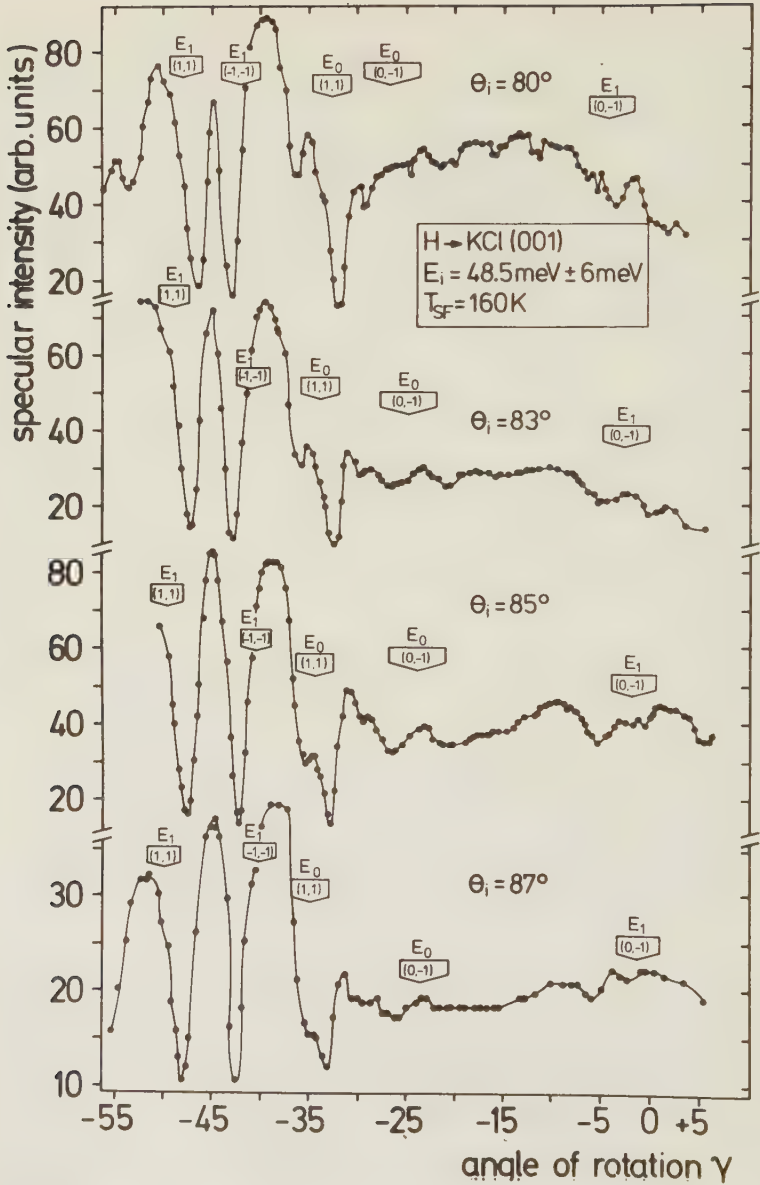


Abb. 14: Abhängigkeit der gespiegelten H-Intensitäten vom Azimutwinkel γ an KCl, für flache Einfallswinkel θ_i . Die Lage zweier gebundener Zustände E_0 und E_1 ist jeweils markiert. Die Breiten der Pfeile sind ein Maß für die Fehlergrenzen.

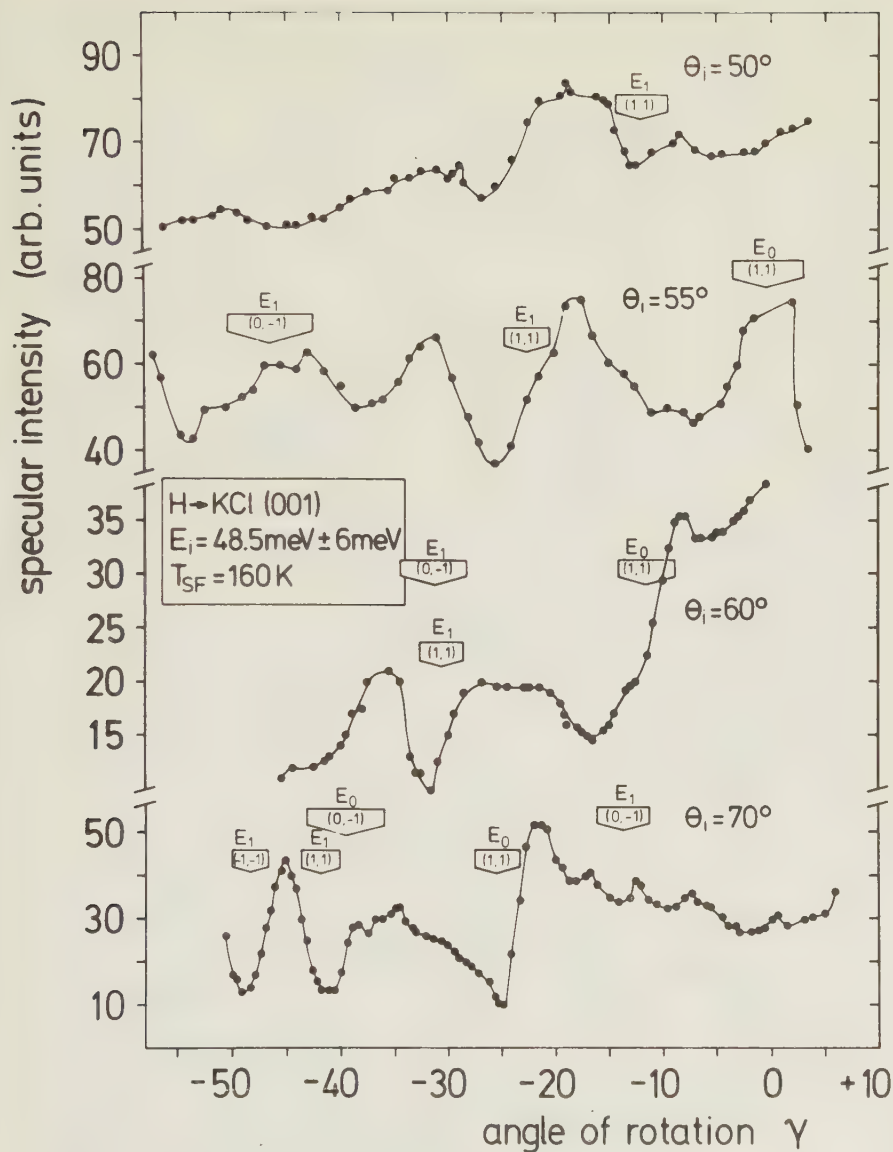


Abb. 15: wie Abb. 14, jedoch für steile Einfallswinkel θ_i .

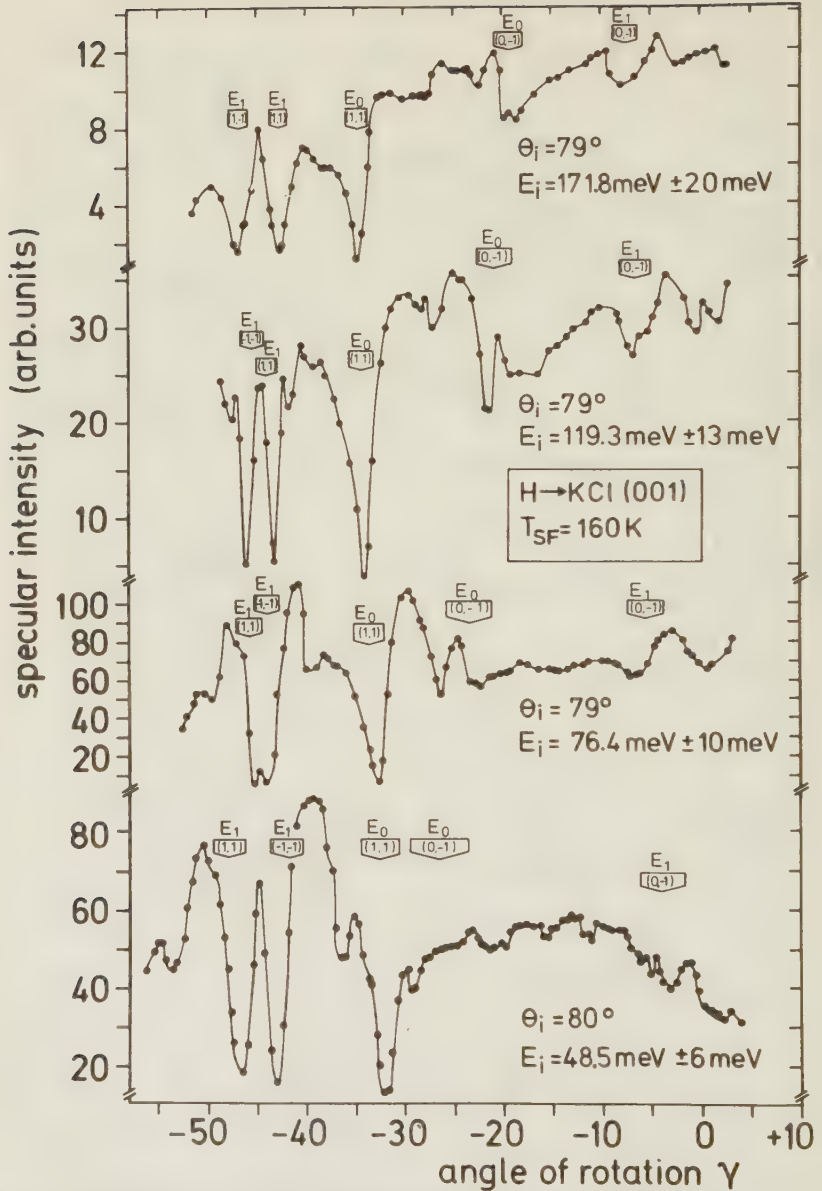


Abb. 16: Abhängigkeit der gespiegelten H-Intensitäten vom Azimutwinkel γ an KCl, für verschiedene Einfallsennergien E_i des Strahls.

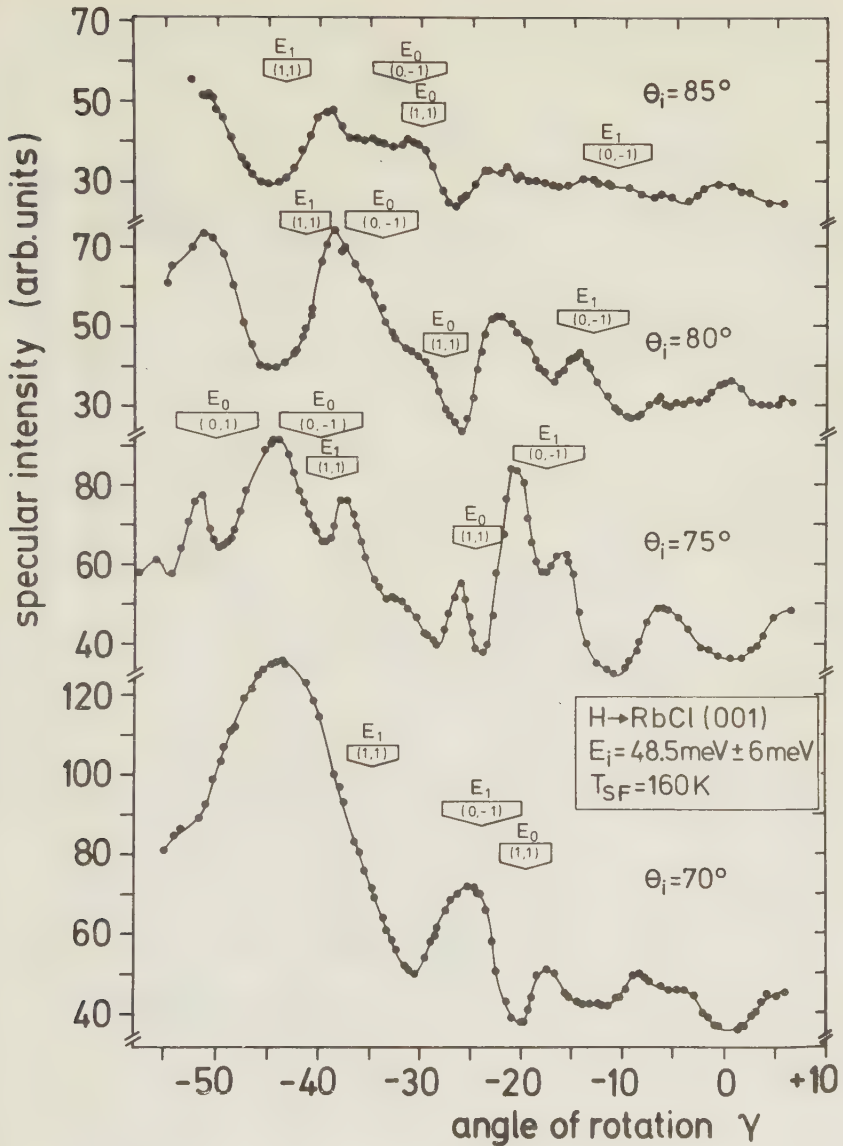


Abb. 17: gespiegelte H-Intensität als Funktion vom Azimutwinkel γ für RbCl-(001) bei flachen Einfallswinkeln θ_i . Sonst wie Abb. 14.

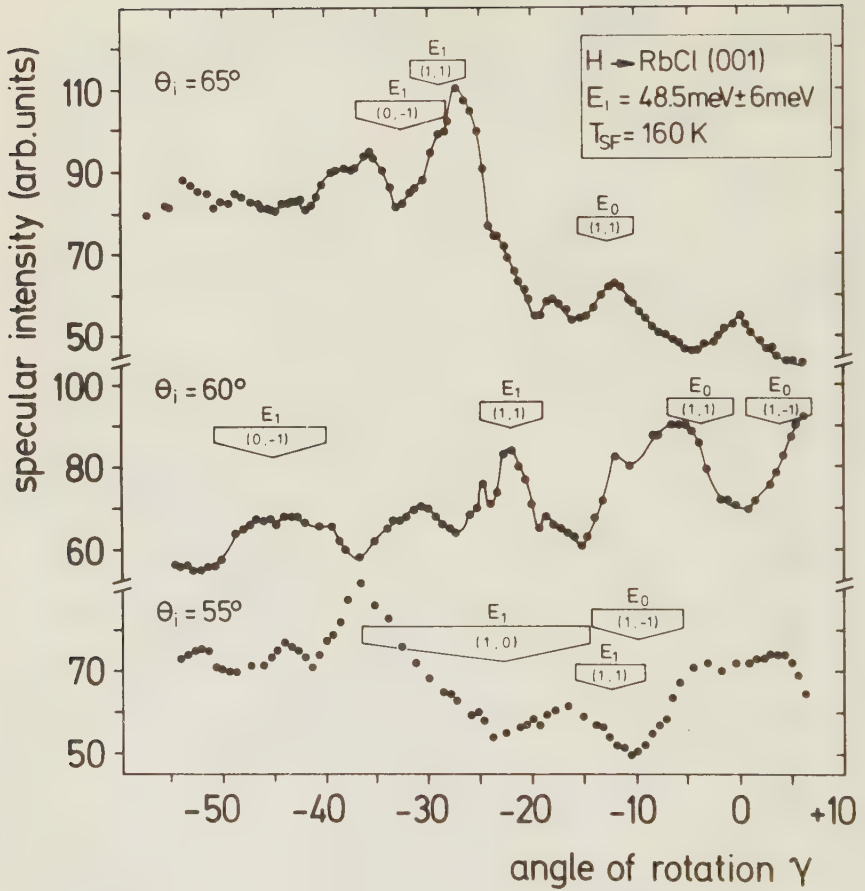


Abb. 18: wie Abb. 17, jedoch für steile Einfallswinkel θ_i .

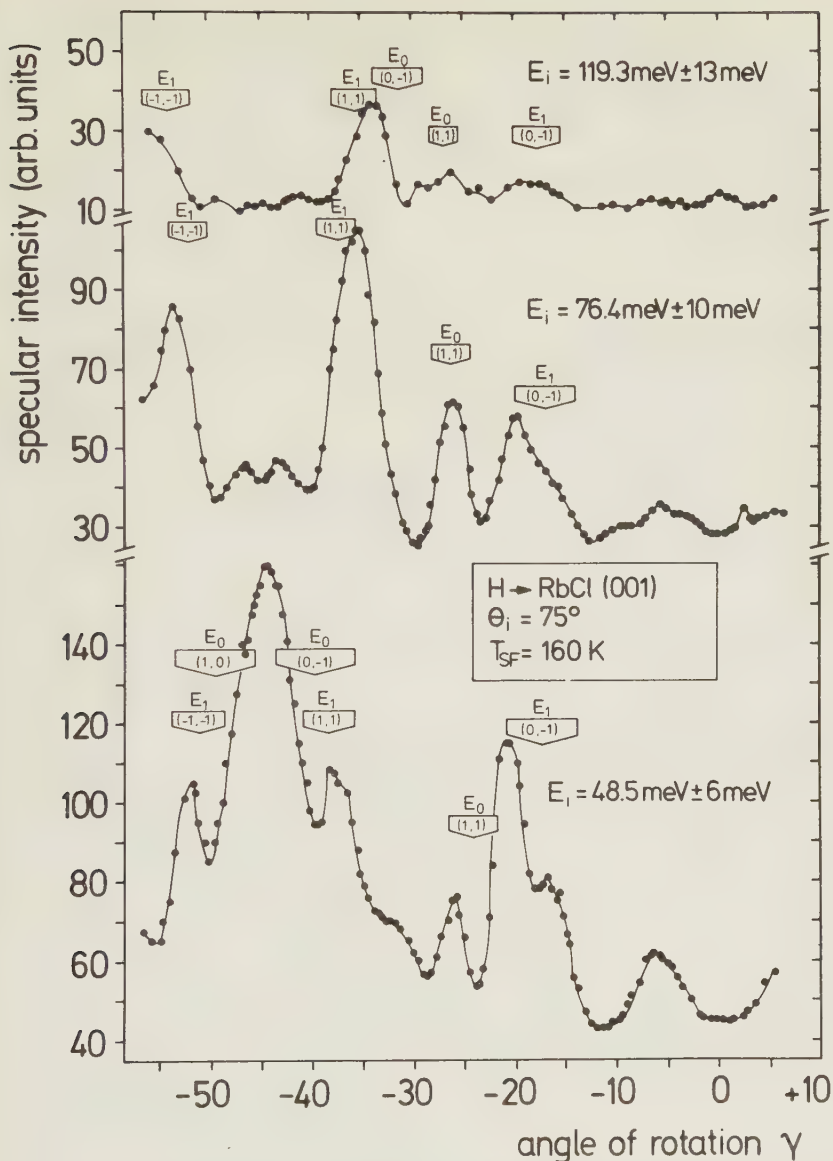


Abb. 19: Gespiegelte H-Intensität als Funktion des Azimutwinkels γ an RbCl (001) für verschiedene Einfallsenergien E_i .
 Sonst wie Abb. 14.

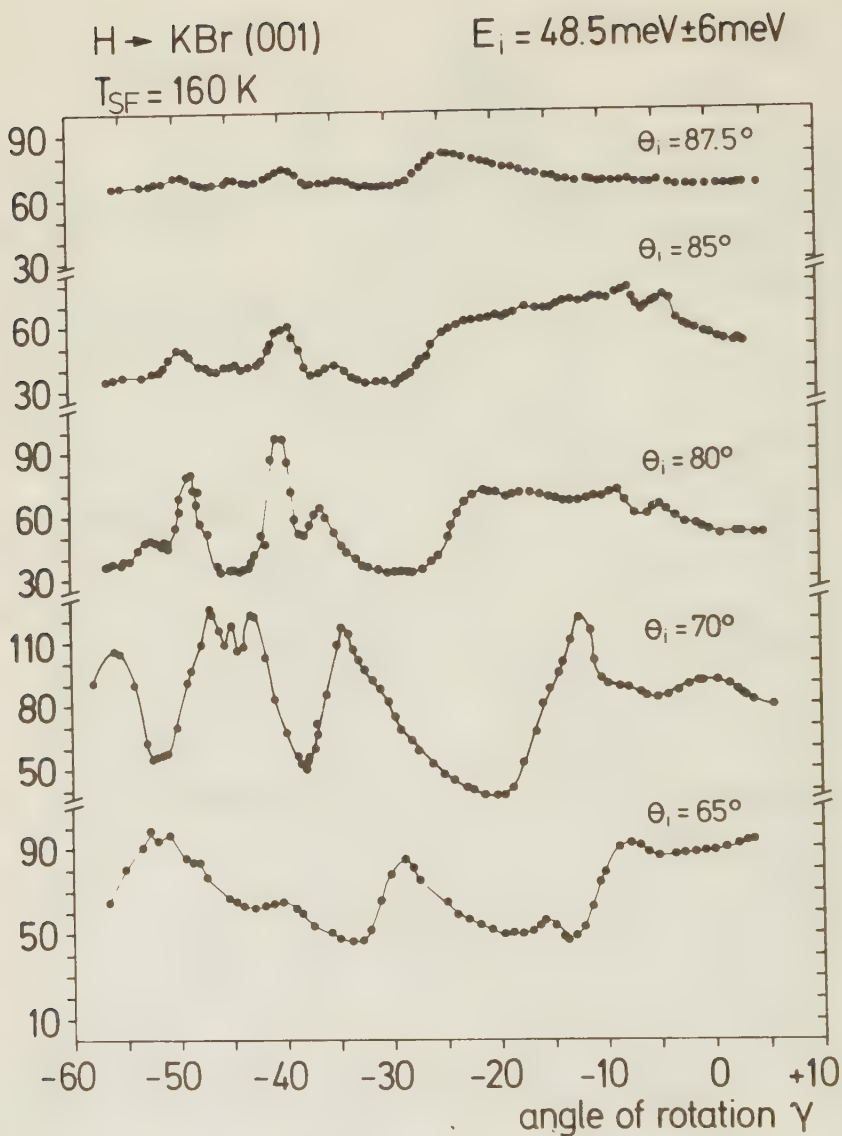


Abb. 20: Abhängigkeit der gespiegelten H-Intensität vom Azimutwinkel γ für KBr (001) bei verschiedenen Einfallswinkeln θ_i .

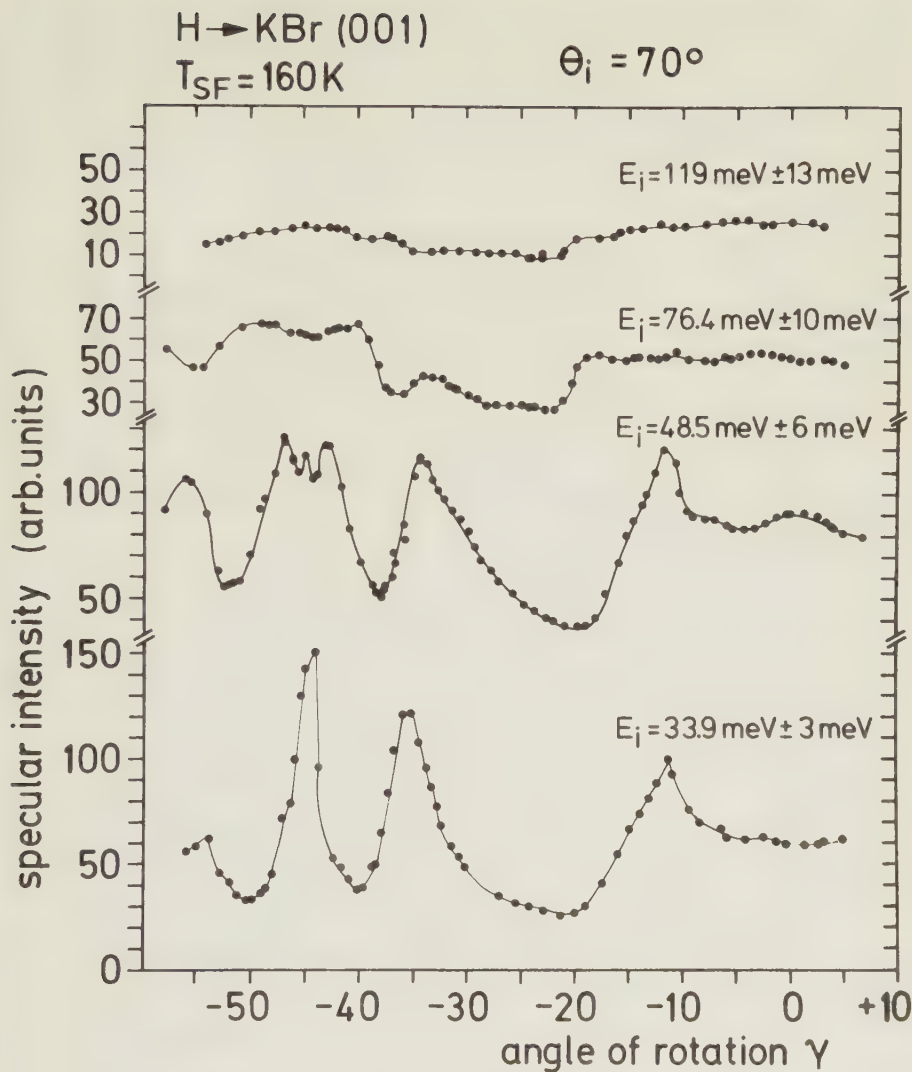


Abb. 21: Abhängigkeit der gespiegelten H-Intensität an KBr (001) vom Azimutwinkel γ für verschiedene Einfallsenergien E_i .

Um die Zuordnung der Übergangsvektoren sicherzustellen, wurden für alle drei Substanzen die $I_{00}(\theta_i)$ -Meßläufe durchgeführt. Das Ergebnis für die beiden Symmetriezentren $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = 45^\circ$ ist in Abb. 22 dargestellt.

Die für die Übergänge charakteristischen relativen Minima sind auch hier in der Reihenfolge KCl, RbCl, KBr breiter und immer weniger ausgeprägt.

Deshalb wurden für die genauere Vermessung solcher Kurven für enger liegende γ -Winkel nur noch KCl und RbCl herangezogen. Bei Auftragung der $(\gamma_{res}, \theta_{i,res})$ -Paare im K -Raum ergibt sich, wie in Abschnitt 5.3. dargelegt, die "Fährte" eines Überganges, wobei die Identität des beteiligten Vektors klar wird.

Der Kurventyp $I_{00} = f(\theta_i)$ wurde dabei für KCl und RbCl an jeweils etwa 20 Positionen des γ -Winkels zwischen 0° und 45° vermessen.

Das Ergebnis dieser sehr zeitaufwendigen Untersuchung zeigen die folgenden Abb. 23 und Abb. 24.

Die Stärke der einzelnen Übergänge $(\gamma_{res}, \theta_{i,res})$ wird durch dicke und dünne Punkte angedeutet.

Auf Grund des experimentellen Fehlers ergibt sich an Stelle des Resonanzkreises in den Zeichnungen dann ein Resonanzkreisband. Übergänge in den tieferen gefundenen Zustand sind durch Schraffur abgesetzt.

Die Lage der Kreismittelpunkte geben die eingezeichneten (m,n) -Paare der Gittervektoren an, wie in Abschnitt 5.3. beschrieben.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die eingetragenen Minima nur relative Minima sind. Wenn also an einer Stelle des Kreisbandes kein beobachteter Übergang eingezeichnet ist, bedeutet dies nur, daß bezüglich der näheren Umgebung keine Struktur identifizierbar war. Damit ist noch kein Urteil gefällt, ob der Übergang dann tatsächlich nicht stattfand.

Man erkennt in den Abbildungen 23 und 24 die Dominanz der $(1,-1)$ -Übergänge.

Als experimentell gefunden wurden nur solche Bindungsenergien E_j angesehen, für die mindestens 25 $(\gamma_{res}, \theta_{i,res})$ -Paare vorlagen.

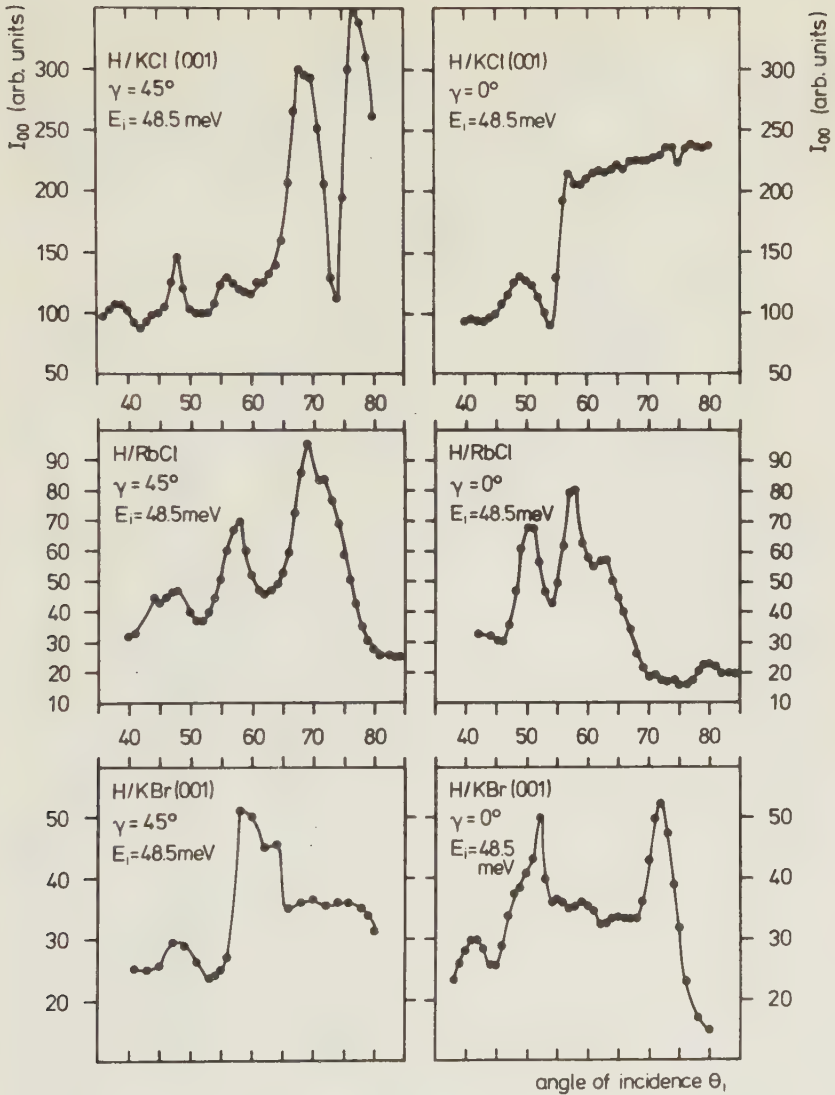


Abb. 22: Abhängigkeit der gespiegelten H-Intensität vom Einfallswinkel θ_i für KCl, RbCl und KBr. Die Kurven sind jeweils an den beiden Symmetriezentren $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = 45^\circ$ aufgenommen.

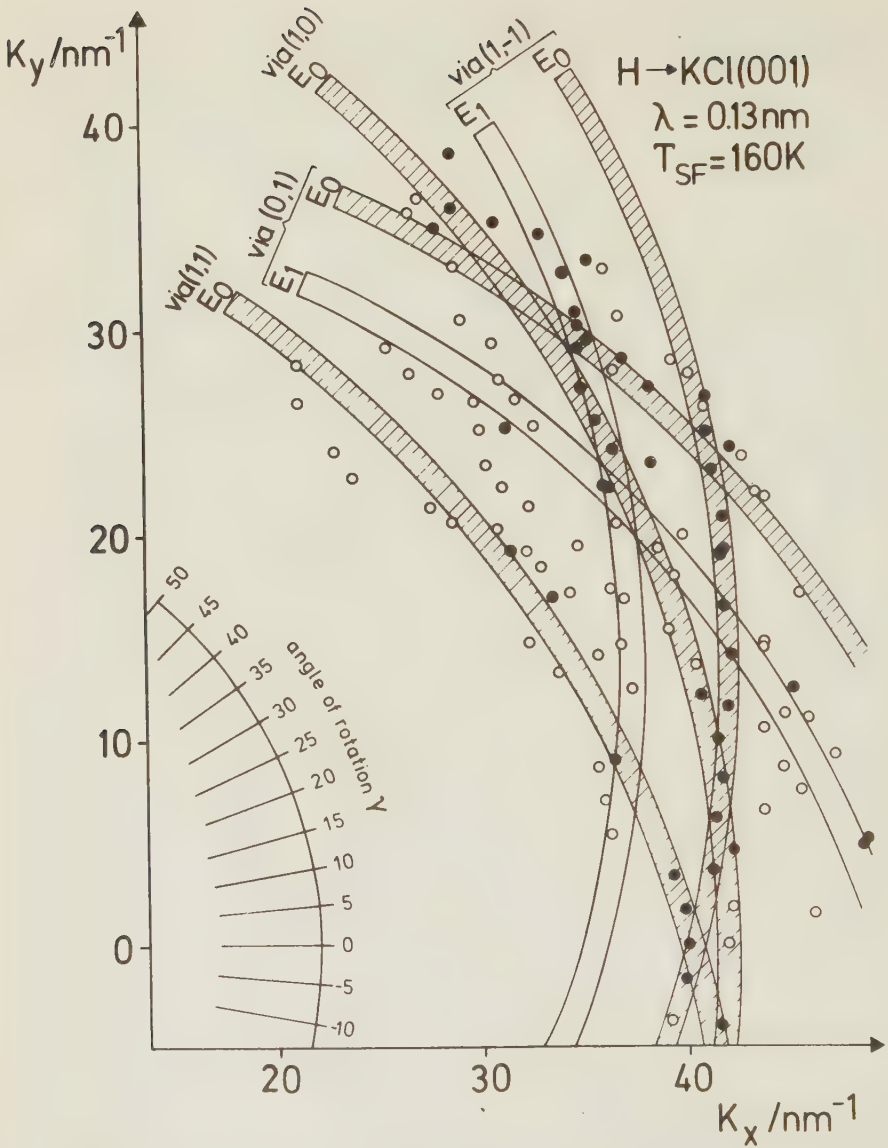


Abb. 23: Darstellung der Resonanzübergänge an KCl-(001) im K-Raum. Für zwei Niveaus E_0 und E_1 sind verschiedene Übergangstypen eingezeichnet. Die Breite der Energiestreifen gibt den Fehler der Werte von E_0 und E_1 wieder.

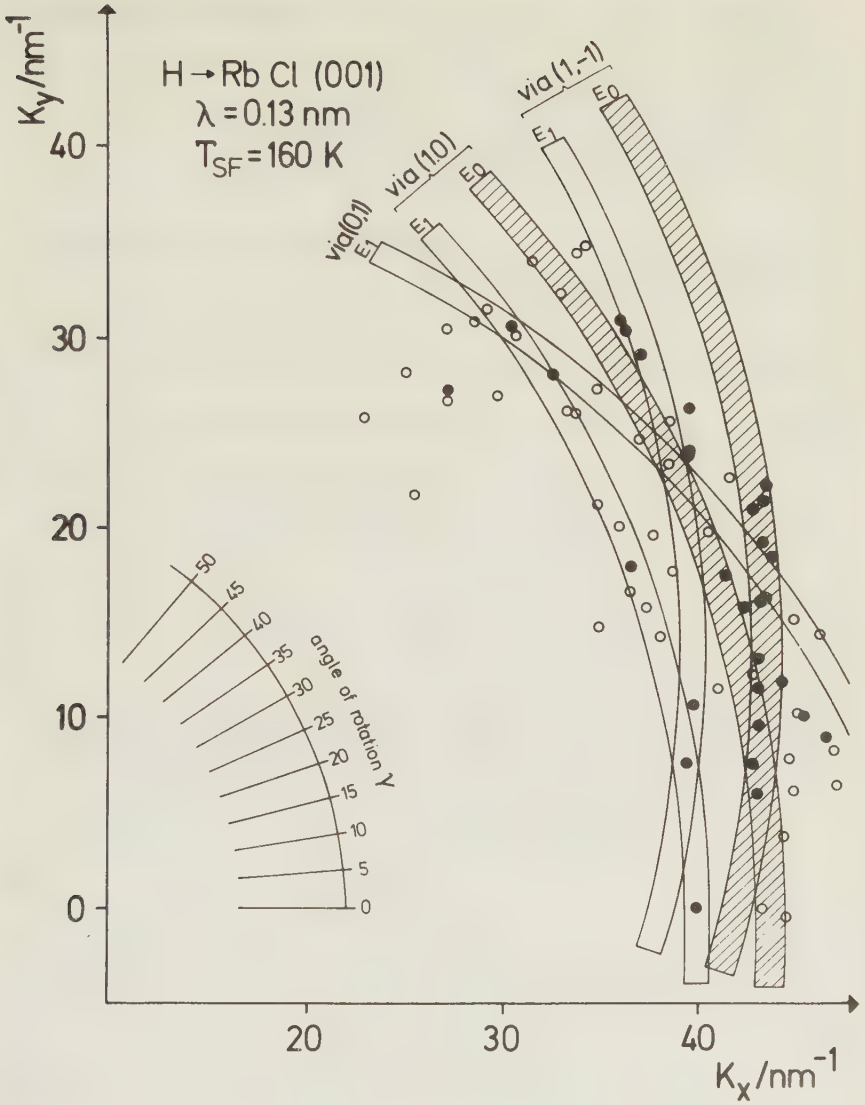


Abb. 24: Darstellung der beobachteten Resonanzübergänge von H an RbCl-(001). Sonst wie bei Abb. 23.

Ohne weiteres lassen sich vereinzelt liegende Resonanzstellen im $\underline{K}$ -Raum bei Wahl eines geeigneten Gittervektors dann auf einen E_0 -oder E_1 -Resonanzkreis legen. Jedoch wurde, nicht zuletzt aus Gründen der Übersichtlichkeit, auf diese Maßnahme verzichtet.

5.5. Bindungsenergien der Gas-Oberflächenzustände und resultierende Potentialparameter

Aus den Experimenten in 5.4. ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Energieeigenwerte gebundener Zustände.

Tabelle 1: experimentell gefundene Bindungsenergien

System	H / KCl (001)	H / RbCl (001)
E_0	$-15,1 \text{ meV} \pm 1,3 \text{ meV}$	$-17,4 \text{ meV} \pm 1,4 \text{ meV}$
E_1	$- 4,6 \text{ meV} \pm 1,1 \text{ meV}$	$- 8,4 \text{ meV} \pm 1,6 \text{ meV}$

Der Satz erhaltener Bindungsenergien soll im weiteren mit den Energieeigenwerten zweier Modellpotentiale verglichen werden. Dabei werden für den Hauptterm $v_{00}(z)$ des Gas-Oberflächenpotentials (s. Abschnitt 3.2.) folgende Ansätze verwendet:

a) das Morse Potential

$$v_{00}^M(z) = D \cdot \left[\exp(-2\kappa z) - 2\exp(-\kappa z) \right] \quad (5.20)$$

mit D = Potentialtiefe, κ = reziproker Reichweiteparameter und dem Spektrum der Energieeigenwerte

$$E_j = - \left[D^{1/2} - \frac{\hbar \kappa}{(2m_g)^{1/2}} \cdot (j + 1/2) \right]^2 \quad (5.21)$$

mit $j = 0, 1, 2 \dots$

Das Morse Potential hat im asymptotischen Bereich eine etwas zu kurze Reichweite, gibt aber die stärker gebundenen Zustände richtig wieder.

b) das (9-3) - Potential

$$v_{00}^{(9-3)}(z) = (3^{3/2} D/2) \left[\left(\frac{\sigma}{z}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^3 \right] \quad (5.22)$$

mit D = Potentialtiefe, σ = Reichweiteparameter und dem Spektrum von Eigenwerten (in der WKB-Näherung [19]):

$$E_j = D \left[1 - (j + 1/2) / L \right]^6 \quad (5.23)$$

mit $L = (3,07 / \pi) \cdot (2m_g \cdot D \sigma^2 / \hbar^2)^{1/2}$ und $j = 0, 1, 2 \dots$

In Abb. 25 und 26 sind jeweils die für KCl und RbCl gewonnenen Morse- und (9-3)-Potentiale dargestellt.

Die ermittelten Formparameter der Modellpotentiale findet man in Tabelle 2.

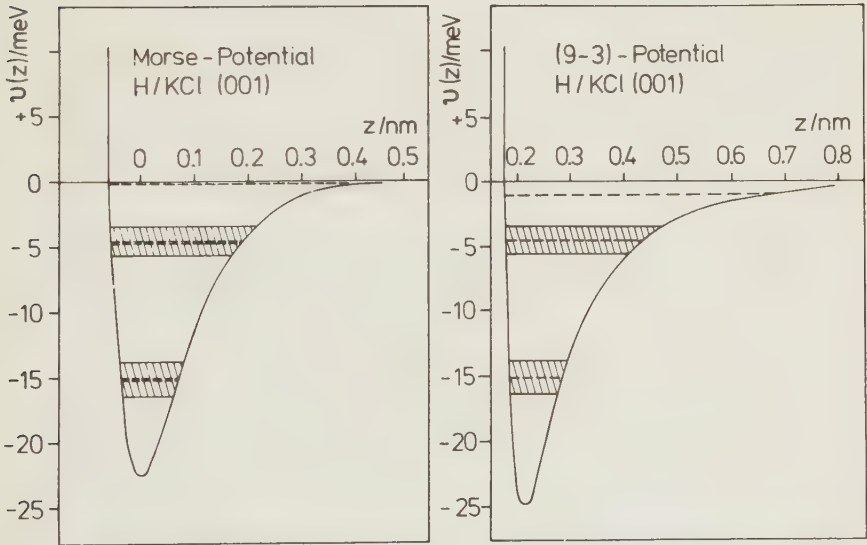


Abb. 25: Morse- und (9-3)-Potentialtiefe für H-KCl-(001). Die experimentell ermittelten Zustände E_0 und E_1 sind mit Fehlergrenzen eingetragen. Gestrichelt ist zusätzlich noch die theoretische Lage des nächst höheren Niveaus E_2 eingezeichnet.

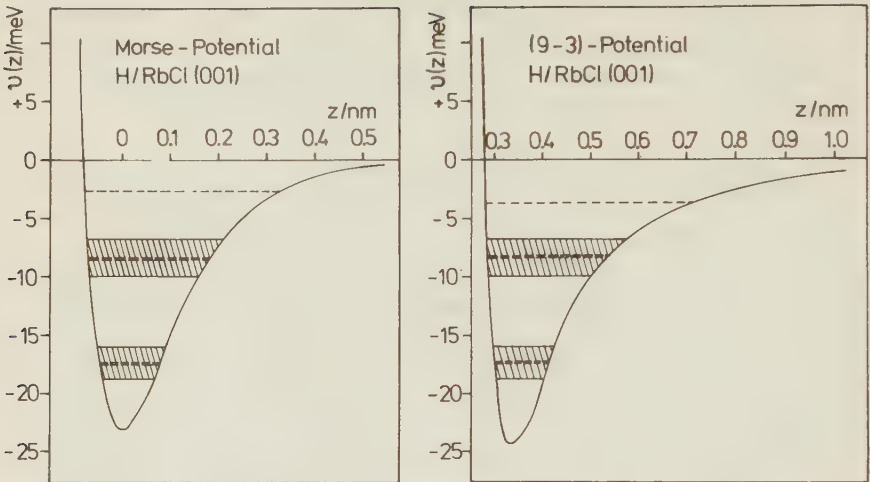


Abb. 26: Morse- und (9-3)-Modellpotentiale für H/RbCl (001).
Sonst wie Abb. 25.

Tabelle 2: Zusammenstellung der erhaltenen Formparameter für
zwei Typen von Modellpotentialen.

System	H / KCl (001)	H / RbCl (001)
Morse-Potential	$D = 22,6 \text{ meV}$ $\kappa = 12,1 \text{ nm}^{-1}$	$D = 23,1 \text{ meV}$ $\kappa = 8,8 \text{ nm}^{-1}$
(9-3)-Potential	$D = 25,3 \text{ meV}$ $\sigma = 0,178 \text{ nm}$	$D = 24,3 \text{ meV}$ $\sigma = 0,277 \text{ nm}$

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß alleine auf Grund
der Zuordnung (experimentelle Bindungsenergien)

⇒ (Formparameter des Modellpotentials)

keine Aussagen über den absoluten Abstand der Potentialkurve
von der Oberfläche gemacht werden können. Die Funktionen in den
Abb. 25 und 26 sind also parallel zur z-Achse verschiebbar zu
denken.

5.6. Vergleich mit einer semi-empirischen Potentialtiefe-Regel

Aus den experimentell gefundenen Potentialtiefen D verschiedener Gas-Oberflächensysteme leitete Hoinkes kürzlich eine semi-empirische Regel zur Berechnung der Potentialtiefe D_K her [2]. In die Beziehung gehen die statische elektrische Polarisierbarkeit α des Gasatoms, die optische Dielektrizitätskonstante ϵ des Kristalls sowie eine Konstante $\bar{K}_D$ ein:

$$D_K = \bar{K}_D \cdot \alpha \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 1)} \quad (5.24)$$

$$\text{mit } \bar{K}_D = 12 \text{ meV}/10^{-25} \text{ cm}^3$$

Da die in Abschnitt 5.5. ermittelten Potentialtiefen abhängig vom verwendeten Modellpotential sind, erscheint es sinnvoll, zum Vergleich eine mittlere Potentialtiefe $\bar{D}_{\text{exp}}$ heranzuziehen. Diese sind in Tabelle 3 den nach Gl. 5.24 berechneten Potentialtiefen D_K gegenübergestellt.

Die dritte Spalte führt die mit dem Faktor 0.85 multiplizierten Zahlenwerte von D_K auf. Speziell für die Wasserstoffpotentiale schlägt Hoinkes diesen Korrekturfaktor vor, um der systematischen Abweichung weiterer, bisher experimentell bereits gefundener, H-Potentialtiefen [8] von der Regel (5.24) Rechnung zu tragen.

Tabelle 3: Experimentelle und nach (5.24) berechnete Potentialtiefen von H/KCl und H/RbCl

	$\bar{D}_{\text{exp}}$	D_K	$0.85 \cdot D_K$
H / KCl (001)	24 meV $\pm$ 2 meV	29 meV	24,7 meV
H / RbCl (001)	23,7 meV $\pm$ 2 meV	30 meV	25,5 meV

Im Rahmen der Fehlergrenzen zeigt sich eine vernünftige Übereinstimmung von experimentellen Daten und der semi-empirischen Regel.

Die Potentialtiefen für die Streuung von H an den (001)-Oberflächen von KCl und RbCl konnten somit ermittelt werden. Interessant war nun die Frage, ob eine Monolage Adsorbat merk-
baren Einfluß auf das Van der Waals-Potential hat. Die experimen-
tellen Möglichkeiten, dies zu prüfen, lagen für eine KCl-Ober-
fläche günstig, wie im folgenden Kapitel dargelegt wird.

5.7. Einfluß einer Adsorbatschicht auf die Bindungsenergien

Von Untersuchungen mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist bekannt, daß auf der KCl-(001)-Oberfläche unter ge-
nügend hohem Wasserpartialdruck bei tiefen Streuflächentempera-
turen Wasser adsorbiert [15]. Bezüglich der einstellbaren Vakuum-
bedingungen in der beschriebenen Atomstrahlapparatur lassen die
Ergebnisse der SIMS-Untersuchungen folgenden Schluß zu:

- I) Bei Streuflächentemperaturen höher als 300 K und einem
Wasserpartialdruck kleiner als 3×10^{-9} mbar ist die KCl-
Oberfläche rein.
- II) Liegt bei Streuflächentemperaturen um 150 K ein Wasser-
partialdruck von ca. 1×10^{-8} mbar vor, so ist die Streu-
fläche von einer Monolage Wasser bedeckt.

Somit lag der Gedanke nahe, etwaige Auswirkungen der Wasser-
adsorption auf die gemessenen Bindungsenergien zu untersuchen.
Meßtechnisch am einfachsten geschieht dies, wie bereits in Ab-
schnitt 5.3. erläutert, über Meßkurven des Typs $I_{00} = f(\gamma)$.
Entsprechend Gleichung (5.18) sollten sich Änderungen in der
Bindungsenergie eines Zustandes dann durch eine Verschiebung
des γ_{res} -Winkels bemerkbar machen.

Abb. 27 zeigt γ -Kurven, die unter den oben beschriebenen Be-
dingungen I) und II) gewonnen wurden.

Die Streugeometrie blieb zwischen den beiden Meßläufen unver-
ändert, um auch geringste Abweichungen im Einfallswinkel θ_i
ausschließen zu können (s. auch Abb. 13).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit darf aus den identischen Posi-
tionen der signifikanten Strukturen in Abb. 27 geschlossen
werden, daß die Monolagenbedeckung mit H_2O keine Veränderungen
der Bindungsenergien bewirkt.

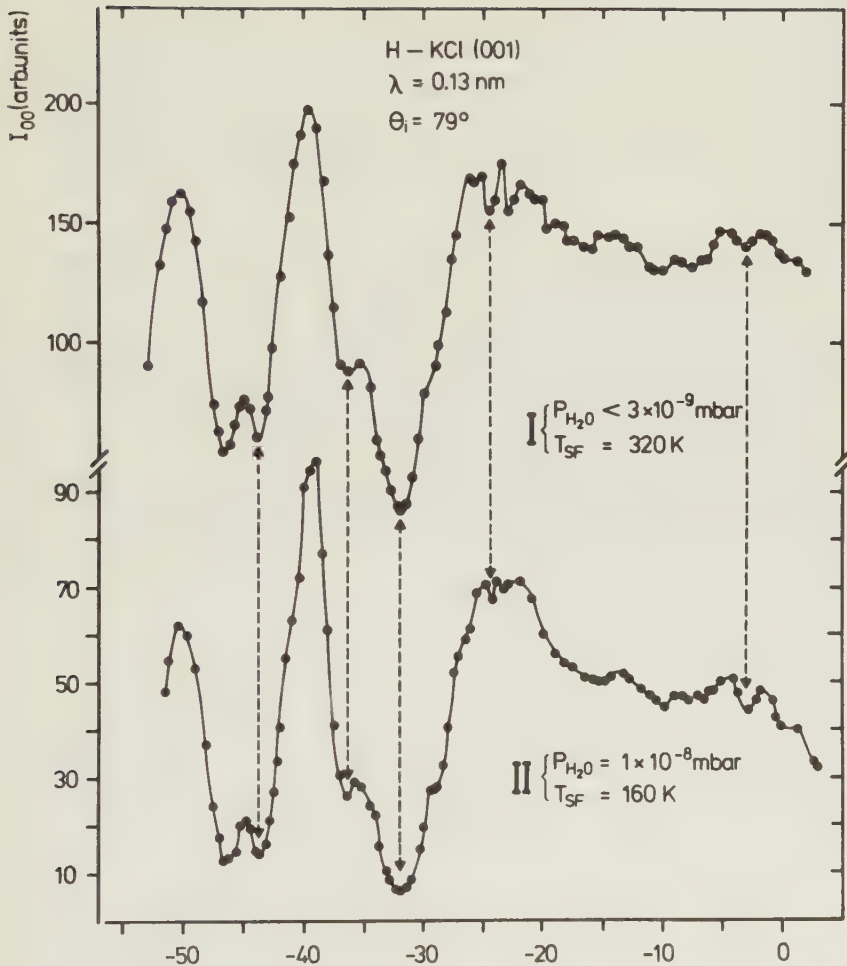


Abb. 27: Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Azimutwinkel γ . Die KCl-(001)-Oberfläche ist unter den Versuchsbedingungen I) sauber, während unter der Bedingung II) eine Monolage Wasseradsorbat vorliegt. Verschiebungen in den signifikanten Strukturen treten nicht auf.

Betrachtet man die unterschiedlichen Werte der optischen Brechungsindizes n (und somit $\epsilon=n^2$) von Wasser und KCl ($n_{H_2O}=1,33$; $n_{KCl}=1,4904$ [40]), so scheinen die dielektrischen Eigenschaften der äußersten Atomlage demnach keinen starken Einfluß auf Form und Tiefe des anziehenden Van der Waals-Potentials zu haben.

Aus diesem speziellen Ergebnis für ein Substrat/ Adsorbatsystem dürfen jedoch bestimmt noch keine verallgemeinernden Schlüsse gezogen werden.

Zudem ist bei nur einer Monolage Adsorbat wahrscheinlich aus folgendem Grund auch nicht viel Einfluß zu erwarten:

Das Zustandekommen der attraktiven, langreichweitigen Wechselwirkung zwischen Gasatom und Festkörperoberfläche kann bekanntlich gut durch paarweise Summation der anziehenden Kräfte zwischen dem Gasatom und allen Atomen des Kristalls beschrieben werden. Somit könnte die - im Vergleich zum Kristallvolumen - geringe Zahl von Atomen in der obersten Monolage (aus Atomen mit anderen dielektrischen Eigenschaften als die Bulk-Atome) dafür verantwortlich sein, im Experiment noch keine Veränderungen in den Bindungsenergien zu erkennen.

6. AUSDEHNUNG DER UNTERSUCHUNGEN AUF ANDERE INTERESSANTE OBERFLÄCHEN

Die detaillierte Analyse elastischer Streuintensitäten von atomarem Wasserstoff an den (001)-Oberflächen von KCl, RbCl und KBr lieferte Informationen über die Größe der wirksamen Oberflächengitterkonstanten und das Potential der Van der Waals-Wechselwirkung.

Vergleicht man nun die elastischen Streueigenschaften aller bisher mit Wasserstoffatomstrahlen untersuchten Alkalihalogenide LiF, NaF (s. hierzu [2], [8]), KCl, RbCl und KBr, so ist in dieser Reihenfolge eine Abnahme der "Qualität" der Streucharakteristik zu verzeichnen. Als Beispiel seien hier die geringer werdende gespiegelte Intensität, sowie die zunehmende Komplexität und Breite der Resonanzstrukturen von γ -Kurven genannt. Weitere Streuversuche mit (001)-Flächen der Alkalihalogenid-Matrix in Richtung schwerer Gitterbausteine erschienen deshalb als wenig sinnvoll.

Aus dieser sich abzeichnenden Tendenz heraus bietet sich deshalb der Schritt in Richtung leichterer Gitterbausteine an, um mit dem Atomstrahlverfahren etwas über Eigenheiten der obersten Kristallage zu lernen.

Auch sollten bei zusätzlichen Wechselwirkungen (wie z.B. magnetischer Natur) - die Wahl eines geeigneten Probenkristalls vorausgesetzt - Aussagen über Unterschiede physikalischer Größen von Kristallvolumen und -Oberfläche möglich sein.

6.1. Streuung von H-Atomen an einer LiH-(001)-Spaltfläche

Man darf in LiH einen brauchbaren Kandidaten zur Überprüfung von Unterschieden physikalischer Parameter des Volumens und der Oberfläche sehen, da Schulz und Gründler [23] bereits aus quantenmechanischen "ab initio"-Rechnungen eine alternierende Versetzung der Gitterbausteine in den beiden obersten Lagen vorher sagten (s. auch Abb. 28). Dieser Sachverhalt sollte eine grössere Welligkeit der Oberfläche bewirken, und somit durch Beugungsexperimente mit einem Atomstrahl aufzuzeigen sein.

Wegen seiner einfachen elektronischen Struktur ist LiH zudem bezüglich vieler gitterdynamischen Eigenschaften theoretisch behandelt worden [20]. Seine hohe Volumen-Debyetemperatur ($\Theta_D = 1000\text{K}$ bei $T = 250\text{K}$) bestärkte die Annahme, bei Wasserstoffstreuung genügend elastische Intensitäten zu erhalten. Schließlich bot sich die Chance, durch die Potentialanalyse bei H/LiH die Systematik der H/Alkalihalogenidsysteme "nach unten" abzurunden.

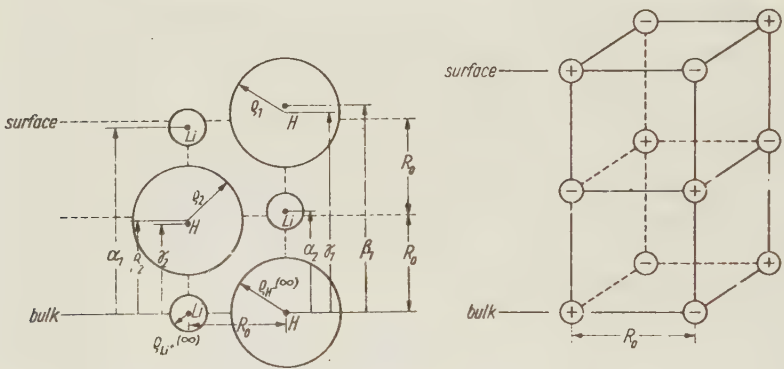


Abb. 28: Berechnete Lage der obersten Atome von LiH-(001) nach [23]. $p_1, p_2, p_{(00)}$ bezeichnen die Ionenradien in der obersten und zweiten sowie tieferen Lagen. Man erkennt in den beiden obersten Lagen eine Versetzung der Ionen in der Richtung senkrecht zur Oberfläche.

Problematisch ist die Präparation einer reinen LiH-Oberfläche, denn die Substanz reagiert sehr bereitwillig mit Wasser. Dabei kommt es an der Oberfläche zur irreversiblen Bildung von Li_2O [22].

Die Streufläche mußte somit durch Spaltung der Probe im Ultrahochvakuum erzeugt werden.

Lieferant des Einkristalls war Prof. J. Crawford, University of North-Carolina, USA.

Die Zeit zwischen Spaltung der Probe ($p_{\text{Restgas}} \leq 3 \times 10^{-9}$ mbar) und Positionierung in der Achse des Atomstrahls betrug etwa 5 Minuten.

Bei einem Einfallswinkel von etwa 45° wurde der Detektor zuerst in Spiegelrichtung gestellt, anschließend jedoch der gesamte Streuwinkelbereich umfahren. Das Ergebnis des Experiments wird in Abb. 29 veranschaulicht.

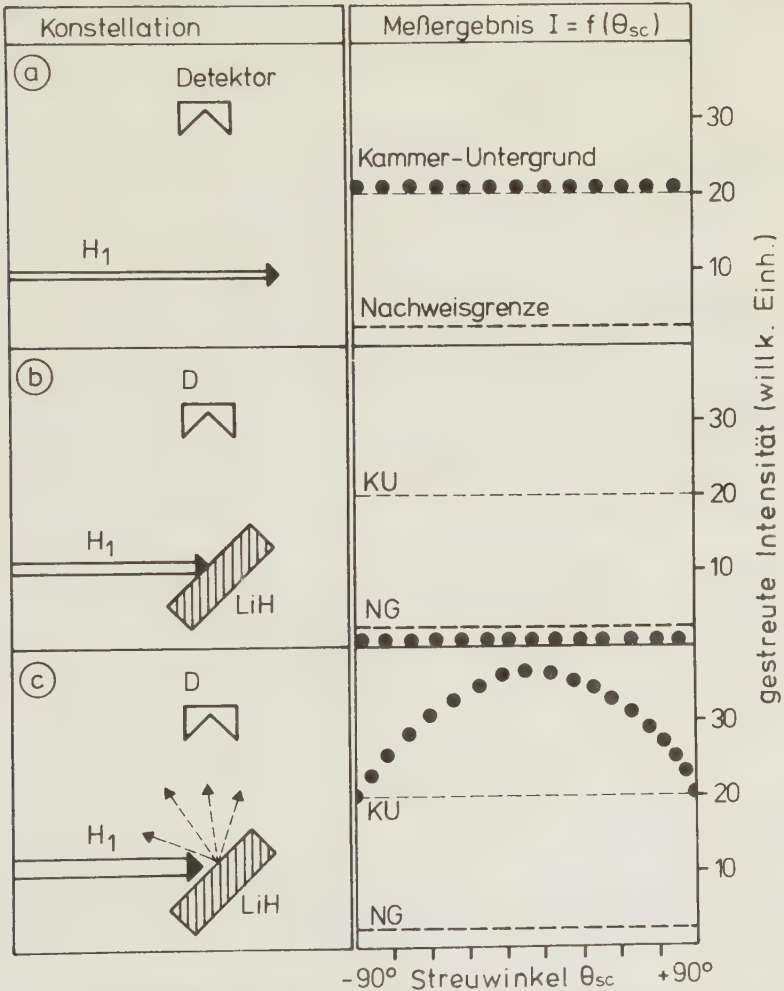


Abb. 29: Schematische Darstellung der Streuergebnisse von atomarem Wasserstoff an LiH-(001). Positionen von Streufläche und Detektor sind angegeben für die Konfigurationen a), b), c). In der rechten Spalte ist die H-Intensität als Funktion des Streuwinkels aufgetragen.

- Fall a) Die frische Spaltfläche ist noch nicht in der Strahlenebene. Der Detektor D sieht nur den diffusen H_1 -Untergrund der Streukammer.
- Fall b) Die Spaltfläche wurde in den Strahl gebracht. Das Detektorsignal sinkt auf denselben Wert, als ob überhaupt kein atomarer Wasserstoff in die Kammer gelangt. (= "shutter-zu"-Signal). Für keinen Streuwinkel θ_{sc} ist H_1 nachweisbar.
- Fall c) Die Streufläche wurde eine Nacht bei Zimmertemperatur dem Restgas ausgesetzt. Man mißt eine cos-förmige Verteilung rückgestreuter Wasserstoffatome. Auf diesem cos-Untergrund wuchs auch nach mehrstündigem (> 20 h) Heizen auf 450°C keinerlei Struktur.

Die frisch gespaltete LiH-Oberfläche (sie ist substöchiometrisch bezüglich der H^- -Ionen [24]) reagiert also mit dem atomaren Wasserstoff und vermutlich rekombiniert dieser dabei. Es wurde kein zeitlicher Sättigungseffekt beobachtet.

Es muß daher leider festgestellt werden, daß H-Streuung an LiH nicht möglich ist, sodaß die speziellen Eigenschaften von TEAD nicht zum Zuge kommen.

Durch chemische Reaktion mit einer oder mehreren Komponenten des Restgases während der Nacht veränderte sich die Oberfläche vollständig und zeigt nun ein anderes Streuverhalten. (Die Streukammer wurde nachts nicht gekühlt. Hier beträgt der Restgasdruck etwa 2×10^{-8} mbar. Der Hauptbestandteil ist Wasser.)

Mit der vorhandenen Atomstrahlapparatur sind leider keine weitergehenden Reinigungs- und Analyseverfahren möglich. Jedoch sind spätere Untersuchungen mittels SIMS und LEED/AES in einer anderen Vakuumanlage geplant.

Das Streuverhalten einer weitgehend reinen, da frisch gespaltenen LiH-Oberfläche ist also scheinbar hauptsächlich durch eine chemische Reaktion zwischen H-Gasatom und der Oberfläche bestimmt. Über dabei stattfindende Verschiebungen in den Bindungsenergien der Elektronen kann das angewandte Atomstrahlverfahren - allein schon wegen der Größenordnung solcher Energieshifts - jedoch keine Aussagen machen.

6.2. Streueigenschaften von MnO-(001)-Spaltflächen

Die spontane Magnetisierung eines Kristalls ist ein kollektives Phänomen: unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur findet eine Ausrichtung der Elektronenspins statt. Die Elektronen-Austauschwechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen ist dann stärker als die thermisch bedingte Tendenz zu statistischer Orientierung der Spins.

Auf Grund der verschiedenen Umgebungssymmetrien bei Volumen und Oberfläche darf mit deutlichen Unterschieden zwischen dem magnetischen Verhalten von äußerster Kristallage und Volumen gerechnet werden.

Bis vor kurzem wurden in der Literatur beim Ferromagnetismus sogar komplette Lagen mit verschwindender spontaner Magnetisierung ("dead layers") diskutiert. Beim Antiferromagnetismus ist eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmagnetisierung mittels LEED-Messungen an NiO bereits nachgewiesen. (Siehe hierzu z.B. [38] .)

Der Einsatz eines hüllenspin-polarisierten Atomstrahls könnte exakt für die äußerste Atomlage solche Probleme eindeutig beantworten.

Für den Antiferromagneten MnO sagen zudem Rechnungen von Thompson und Felcher [25] deutliche Effekte bei der Streuung eines polarisierten atomaren Wasserstoffstrahls voraus.

MnO ist ein Antiferromagnet mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur. Unterhalb der Neel-Temperatur $T_N = 116$ K findet eine antiparallele Ausrichtung der Spins der Mn^{++} -Ionen statt. Man hat dann zwei verschieden große Einheitszellen:

- 1) die chemische Einheitszelle, der man die nicht-magnetischen "normalen" Beugungspeaks zuordnen kann,
- 2) die magnetische Einheitszelle, die nach Unterschreiten der Spinordnungstemperatur T_N die halbzahligen Beugungsordnungen bewirkt.

Die Spinverhältnisse an MnO unter der Neel-Temperatur zeigt Abb. 30.

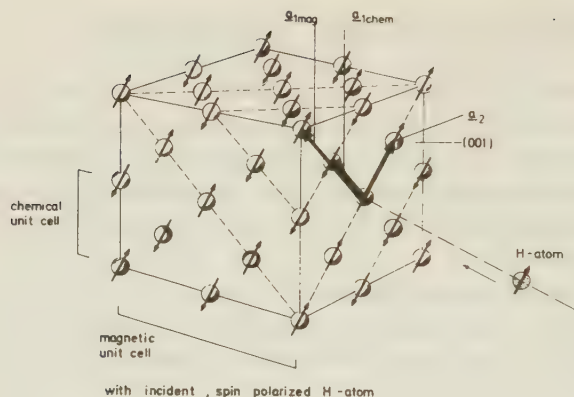


Abb. 30: Magnetische und chemische Einheitszelle von MnO unterhalb der Neel-Temperatur (nach Kittel [36]).

Die von Thompson und Felcher berechneten Peak-Intensitäten für $\text{H}_{\text{polarisiert}}/\text{MnO}$ zeigt Abb. 31. Man erkennt, daß die Größe der zu erwartenden "magnetischen Peaks", (halbzahlige Indizes), durchaus mit derjenigen "normaler Peaks" vergleichbar ist! Dies wäre ein großer Vorteil der Atomstrahlstreuung gegenüber den LEED-Messungen [38], wo die Intensität der magnetischen Peaks gerade 2% bis 6% der von normalen Peaks betrug.

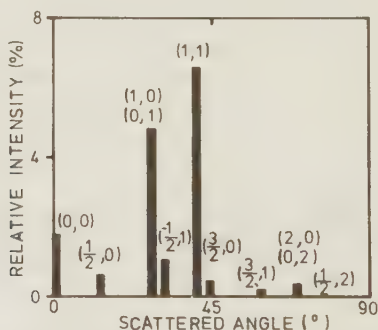


Abb. 31 : Berechnete Peakintensitäten für die Streuung eines hüllenspinpolarisierten Wasserstoffatomstrahls an der MnO -(001)-Oberfläche unterhalb der Neeltemperatur (senkrechter Einfall des Strahls). Die magnetischen Peaks (halbzahlige Indizes) sind von gleicher Größenordnung wie die "normalen" Peaks. Darstellung nach [25].

Für das Experiment stand ein orientierter Kristall zur Verfügung. (Lieferant war die Firma Science Trading GmbH, 6000 Frankfurt.) Vakuumpaltung der Probe war wegen mangelnder mechanischer Beweglichkeit der LN_2 -Schlauchzuführungen leider nicht möglich.

Somit wurde die Streufläche durch Spaltung an Luft gewonnen. Entgegen früheren Messungen am ebenfalls anti-ferromagnetischen NiO [7] zeigte die unausgeheizte MnO-Fläche spontan eine cos-förmige Rückstreuung der H-Atome.

Langsames Hochheizen des Kristalls auf 400°C brachte in Spiegelrichtung Andeutungen einer Struktur im cos-Untergrund, die sich auch nach 20-stündigem Ausheizen auf dieser Temperatur nicht mehr veränderte.

In Abb. 32 sind die gemessenen Winkelverteilungen aufgetragen. Man erkennt, daß bei weiterem Ausheizen auf 500°C das angedeutete Maximum um die Spiegelrichtung signifikanter wird. Absolut gesehen - auf der Ordinate aufgetragen ist der Quotient $I/I_0 =$ (gemessene Intensität/Intensität des einfallenden Strahls) - reicht dieser "Peak" jedoch nicht über das Niveau der cos-Streuung der unausgeheizten Oberfläche.

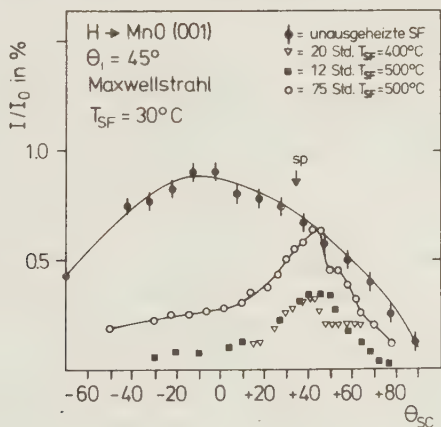


Abb. 32: Zurückgestreute H-Intensität als Funktion des Streuwinkels θ_{sc} für verschiedene Ausheizbehandlungen der MnO-Oberfläche. Die Struktur liegt um die Spiegelrichtung $\theta_{\text{sc}} = \theta_i$. Die Ordinatenwerte sind jeweils auf die Intensität des einlaufenden Strahls normiert.

Auch Kühlung des Kristalls unter die Neel-Temperatur änderte das Streuverhalten der MnO-Oberfläche nicht.

Wegen der deutlich vom Profil des einfallenden Strahls abweichenden Form der Intensität um die Spiegelrichtung kann gefolgert werden, daß es sich hierbei nicht um eine einfache (0,0)-Beugung handelt. Das Streuverhalten gleicht vielmehr dem einer rauhen, ungeordneten Oberfläche. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Ausheizbehandlung der Probe, mit ihren etwaigen Auswirkungen auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Oberfläche, sehr kritisch zu sehen: es besteht die Möglichkeit, daß die oberste Kristallage Sauerstoffatome in das Vakuum abgibt. Zurück bliebe eine mehr oder weniger ausgeprägte Oberfläche von Mn-Atomen, mit einer großen Affinität, Komponenten des Restgases zu binden.

Die Analysemethoden der Atomstrahlapparatur reichen hier keinesfalls aus, um vertrauenswürdige Aussagen zum wirklichen Zustand der behandelten Streufläche zu machen.

Aus vorliegenden SIMS-Untersuchungen am verwandten Kristall NiO kann man zudem folgern, daß die Oberfläche dieser Oxide besonders hohe Anforderungen an das Vakuumsystem stellt (p_K im tiefen 10^{-10} mbar-Bereich), da auf ihr bereitwillig Komponenten des Restgases adsorbieren [27].

Diese erstmaligen Streuversuche mit atomarem Wasserstoff an MnO-(001)-Oberflächen brachten somit nicht die notwendigen elastischen Streuinformationen, um anstehende Fragen bezüglich des antiferromagnetischen Verhaltens der äußersten Kristallage zu klären.

Betrachtet man jedoch rückblickend die gewonnenen Ergebnisse an den Alkalihalogeniden KCl, RbCl und KBr, so zeigte sich wiederum, daß die elastischen Streuintensitäten doch sehr signifikante Aussagen über die Oberfläche eines Kristalls liefern können. Diese elastischen Intensitäten werden jedoch in typischer Weise durch zusätzliche inelastische Wechselwirkungen zwischen Gasatom und Festkörperoberfläche modifiziert.

Durch die Analyse dieser Einflüsse kann man das Aussagenspektrum bezüglich der obersten Atomlage nochmals um einige Punkte erweitern.

7. UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS INELASTISCHER WECHSELWIRKUNG AUF ELASTISCH GESTREUTE INTENSITÄTEN

In Abschnitt 3.2. wurde dargelegt, daß der repulsive Teil des Wechselwirkungspotentials für die Rückstreuung der Gasatome und damit - bei rein elastischer Betrachtung - für die Verteilung auf die verschiedenen Beugungskanäle verantwortlich ist. Hierbei wurde das Kristallgitter jedoch als völlig starr angesehen. Beim realen Kristall beeinflussen die thermischen Gitterschwingungen den Streuvorgang beträchtlich. Dieser Einfluß der Gitterschwingungen wird jedoch nicht nur im vorliegenden Fall der Atomstrahlbeugung deutlich, sondern auch bei Emissions- und Absorptionsprozessen von γ -Quanten (Mößbauereffekt [39]) : So gibt bei streng quantenmechanischer Behandlung von physikalischen Vorgängen mit Beteiligung des Kristallgitters der Debye-Waller-Faktor (DWF) immer den Bruchteil elastisch ablaufender Übergänge an. Der Ausdruck $(1-DWF)$ ist dann ein Maß für die Wahrscheinlichkeit inelastischer Prozesse.

7.1. Der Debye-Waller-Faktor in der Atomstrahlbeugung

Den Einfluß inelastischer Effekte, das sind Phononenerzeugung und Phononenvernichtung, auf die Reflexe bei der Röntgenstrahlbeugung beschrieben als erste Debye und Waller [29]. Es findet eine Intensitätsabnahme der gebeugten Strahlen, bei gleichbleibender Schärfe der Peaks statt:

$$I_g^* = |A_g|^2 \exp(-2W) \quad (7.1)$$

$$\text{mit} \quad 2W = \langle (\underline{q} \cdot \underline{u})^2 \rangle \quad (7.2)$$

Dabei ist I_g^* die Intensität im Strahl der Ordnung $\underline{g}$ (normiert auf die einfallende Intensität), $|A_g|^2$ die Intensität der betreffenden Welle bei ideal starrem Gitter, $\underline{q}$ der Impulsübertrag auf das Gitter und $\underline{u}$ die momentane Auslenkung eines Streuzentrums. $\langle \rangle$ symbolisiert die thermische Mittelung.

Bei der Übertragung des Debye-Waller-Konzepts auf Streuung von Elektronen, Neutronen und auch Atomen sind Korrekturen erforderlich, die z.B. Levi und Suhl [30] für Atomstrahlen mittels quantenmechanischer Überlegungen diskutieren.

Bei der Streuung von thermischen Wasserstoffatomen an Alkalihalogeniden hat sich folgender DWF-Ansatz für das Temperaturverhalten der gespiegelten Intensität I_{00} bewährt [37]:

$$\exp(-2W) = \exp \left[- \frac{24 \cdot m_g \cdot E_i \cdot T_{SF}}{m_{SF} \cdot k_B \cdot \Theta_{D\perp}^2} (\cos^2 \Theta_i + \frac{D}{E_i}) \right] \quad (7.3)$$

Da beim gespiegelten Strahl ($\underline{G}=(0,0)$) der Impulsaustausch $\underline{q}$ nur eine z-Komponente besitzt, tritt hierfür ein Term der Form $(E_i \cdot \cos^2 \Theta_i)^{1/2}$ auf. Entsprechend geht in $(\underline{q} \cdot \underline{u})^2$ auch nur die z-Komponente u_z der Auslenkung $\underline{u}$ des Streuzentrums ein. Für die thermische Mittelung des Quadrats dieser Auslenkung, $\langle u_z^2 \rangle$, ergibt sich nach dem Debyeschen Gitterschwingungsmodell in der sog. "Hochtemperaturnäherung" ($T_{SF} \geq \Theta_D$):

$$\langle u_z^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 \cdot T_{SF}}{m_{SF} \cdot k_B \cdot \Theta_{D\perp}^2} \quad (7.4)$$

Der langreichweitige attraktive Potentialteil beschleunigt das Gasatom bei Annäherung an die Oberfläche. Dieser Einfluß wird durch den Term (D/E_i) im Exponenten von (7.3) berücksichtigt (sog. "Beeby-Korrektur").

Die weiteren Bezeichnungen in Gl. (7.4) bedeuten:

m_{SF} = Masse eines Oberflächenstreuozentrums

k_B = Boltzmannkonstante

$\Theta_{D\perp}$ = "effektive" Debye-Temperatur für Schwingungen senkrecht zur Oberfläche

Der Index $\perp$ bei $\Theta_{D\perp}$ soll erinnern, daß nur Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) in (7.2) beitragen.

Die Größe $\Theta_{D\perp}$ ist insofern "effektiv", weil neben der bereits

durchgeführten "Beeby-Korrektur" noch weitere Effekte denkbar sind, welche im pauschalen DWF-Ansatz (7.3) noch nicht erfaßt wurden. Ein Beispiel hierzu sei genannt (s.auch [37]) :
Wegen der endlichen Ausdehnung des Wasserstoffatoms ist die Möglichkeit eines simultanen Stoßes mit mehreren Gitterbausteinen denkbar ("finite size-correction") . In diesem Fall müßte für m_{SF} in (7.4) dann ein größerer Wert eingesetzt werden.
Erst die Berücksichtigung aller denkbaren Phänomene würde dann Rückschlüsse auf die "wahre" Oberflächen-Debyetemperatur erlauben.

Bei Auftragung des experimentell bestimmten Verhältnisses (I_{OO}/I_O) in logarithmischem Maßstab über der Streuflächentemperatur erhält man somit eine Gerade, deren Steigung durch Θ_{D1} mitbestimmt ist.

Auf eine weitere Eigenschaft des DWF soll gleich an dieser Stelle hingewiesen werden:

Bei festgehaltener Streuflächentemperatur erwartet man für Messungen des Typs (I_{OO}/I_O) = $f(E_i)$ mit kleiner werdenden Einfallsenergien E_i ein Ansteigen der Intensität des gestreuten Strahles, da der Impulsaustausch mit dem Kristall gegen Null geht.

Auf diese Aussage wird in Abschnitt 7.4. nochmals eingegangen.

7.2. Analyse der Form des gespiegelten Strahls

Bei der Ermittlung der Oberflächen-Debye-Temperatur über Gleichung (7.3) und (7.1) geht nur die rein elastische Strahlintensität ein.

Diese theoretisch äußerst trivial erscheinende Forderung erweist sich im Experiment als zusätzliche Erschwernis.

So zeigten Versuche von Meckler [31], die Debye-Temperatur von KCl (im Rahmen einer erweiterten Fragestellung) über Abkühlkurven bei festgehaltener Detektorposition im Maximum des Peaks zu bestimmen, die Bedeutung einer richtigen Korrektur des Peak-Untergrundes.

Die Tatsache, daß keine Energieanalyse des rückgestreuten Wasserstoffes stattfindet, bringt für die Intensitätsmessung bei einem bestimmten Streuwinkel θ_{sc} (s. z.B. Abb. 9) eine zusätzliche Erfassung von Streuteilchen, die nicht zu dem gerade betrachteten elastischen Ausgangskanal gehören.

Diese nicht unbeträchtlichen "quasielastischen" Anteile bewirken eine zusätzliche Intensität in der um die Spiegelrichtung gemessenen Verteilung, vor allem bei den hier untersuchten Alkalihalogeniden KCl, RbCl und KBr.

Um die Untergrundkorrektur quantitativ zu gestalten, erscheint es sinnvoll, komplette Strahlprofile der gespiegelten Intensität aufzunehmen.

Die gemessene Intensität an einem bestimmten Streuwinkel θ_{sc} des Profils wird dann mittels eines 4-Parameter-Fits in drei Anteile zerlegt:

- 1) Beitrag eines idealen gespiegelten Strahles mit der Form des einfallenden Strahles, einer Gaußkurve fester Breite B_1 . Gefittet wird der Gewichtungsfaktor A_1 .
- 2) Einen cos-förmigen Untergrund, gefittet wird der Anteilsfaktor A_2 .
- 3) Einen quasielastischen Anteil in Form einer Gaußkurve mit der Breite B_3 . Hier sind B_3 und der Gewichtungsfaktor A_3 Fitparameter.

In Kurzschreibweise ergibt sich demnach für jeden Winkel θ_{sc} :

$$I_{\text{exp}}^{(\theta_{sc})} = A_1 \text{Gauß}(B_1) + A_2 \cos \theta_{sc} + A_3 \text{Gauß}(B_3) \quad (7.5)$$

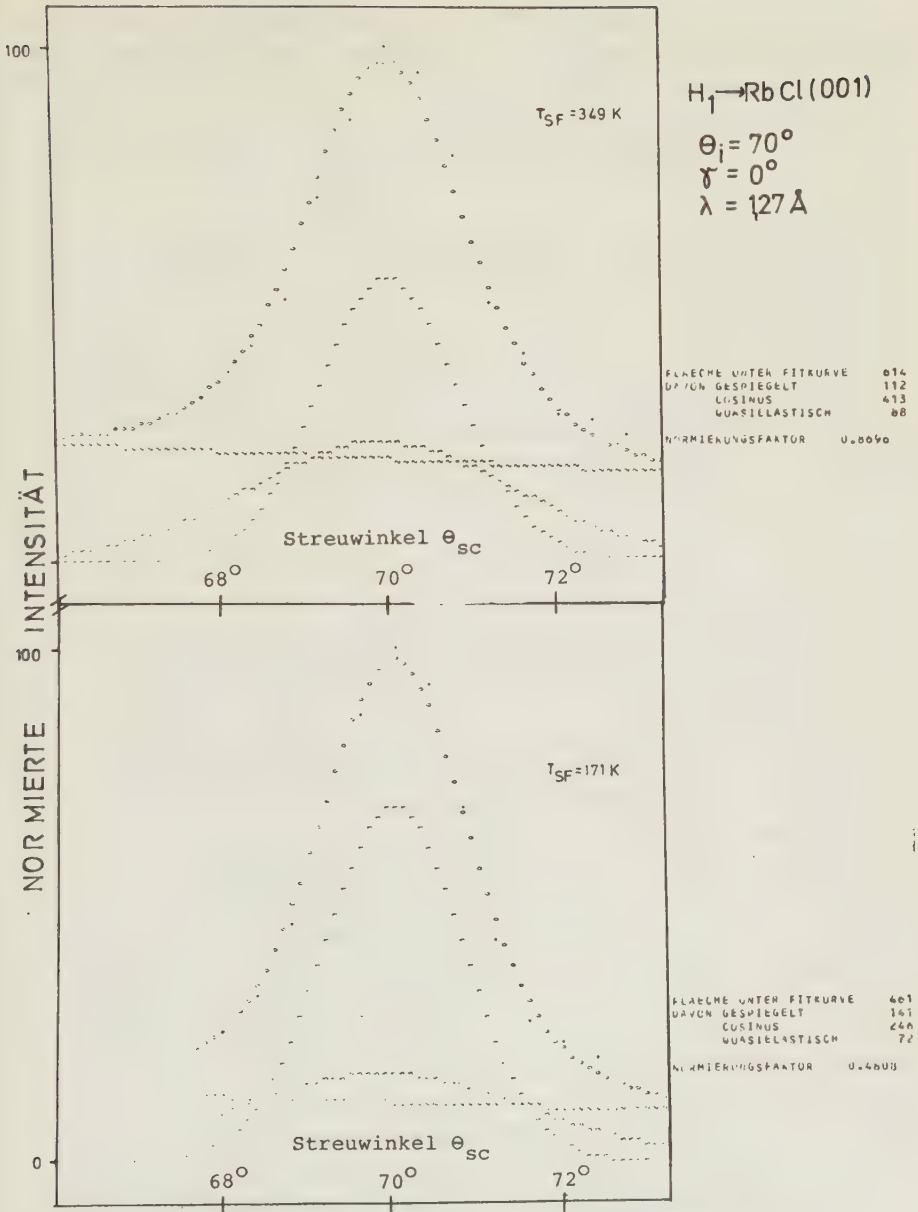


Abb. 33: Beispiel eines Strahlprofil-Fits am RbCl für zwei verschiedene Streuflächentemperaturen T_{SF} .
Abbildung eines Original-Ausdrucks.

Die Parameter A_1 , A_2 , A_3 und B_3 werden durch Anpassung von (7.5) an die gemessene Verteilung um das Peakmaximum bestimmt. Weitere Angaben diesbezüglich findet man bei [31].

Abb. 33 zeigt zwei Strahlprofile am $\text{RbCl}-(001)$ für unterschiedliche Streuflächentemperaturen.

7.3. Ermittlung der Oberflächen-Debye-Temperatur von KCl, RbCl und KBr

Aus Gleichung (7.1) und (7.3) läßt sich eine Beziehung zwischen der Steigung S der logarithmischen Darstellung von (I_{00}/I_0) über der Streuflächentemperatur T_{SF} und der Debye-Temperatur des Kristalls herleiten:

$$\Theta_{D\perp} = \sqrt{\frac{24 \cdot m_g}{k_B \cdot m_{SF}} \cdot (E_i \cdot \cos^2(\Theta_i) + D) \cdot \frac{1}{S}} \quad (7.6)$$

Zur Feststellung einer effektiven Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D\perp}$ wurden für die drei Alkalihalogenide Intensitätsmessungen des gespiegelten Strahls bei Variation der Streuflächentemperatur durchgeführt.

Die Abtrennung der wahren elastischen Intensität vom übrigen Untergrund erfolgte durch das in Abschnitt 7.2. geschilderte Verfahren der Strahlprofilanalyse.

Auffallend ist zunächst die Darstellung der KCl-Auswertung in Abb. 34. Man erhält keine durchgehende Gerade, sondern drei Gebiete mit unterschiedlicher Steigung der Kurve.

Dies hängt vermutlich mit der Wasseradsorption aus dem Restgas zusammen. Die Bindungsenergie von H_2O auf der $\text{KCl}-(001)$ -Oberfläche hat den relativ hohen Wert von $430\text{meV} \pm 30\text{meV}$, wie Kaarmann mittels SIMS nachweisen konnte [15].

Gebiet III: die Oberfläche ist sauber, die oberste Monolage wird von K^+ - und Cl^- -Ionen gebildet.

Gebiet II: beginnende Wasseradsorption mit beträchtlichen Störungen der Gitterperiodizität an der Oberfläche ("Übergangsgebiet").

Gebiet I: Es liegt eine geordnete Monolage Wasseradsorbat vor. Das Oberflächengitter bilden nun die H_2O -Moleküle.

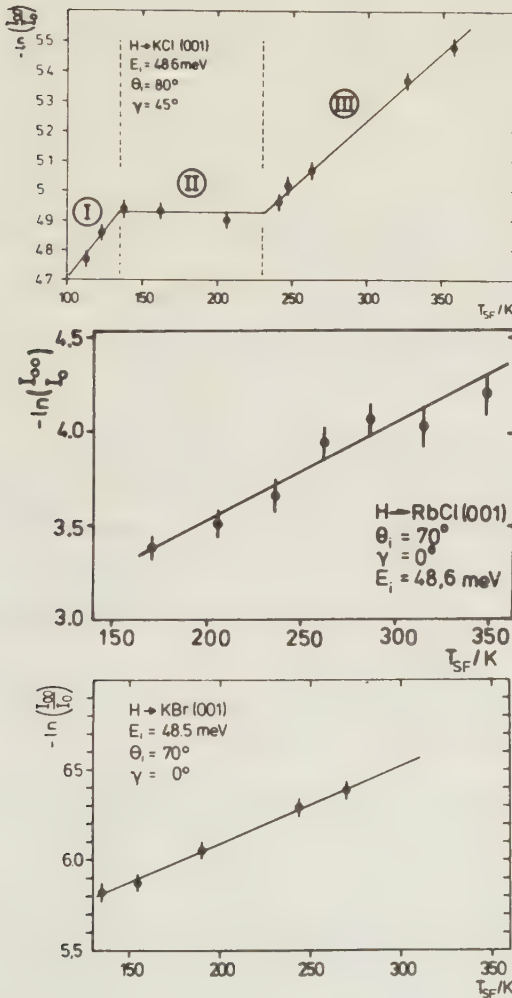


Abb. 34: Logarithmische Auftragung der normierten gespiegelten H-Intensitäten an KCl, RbCl und KBr über der Streuflächentemperatur T_{SF} . Näheres siehe Text.

Die Lage der Regionen I bis III läßt sich durch Änderung der Restgaszusammensetzung verschieben: bei höherem Wasserpartialdruck tritt der Übergang III/II schon bei höheren Temperaturen auf. Leider findet dann bei Temperaturen unter 150 K eine rapide Abnahme der elastischen Peaks - (I_{00} geht auf Null) - statt; dies dürfte mit weiterer, ungeordneter Wasseradsorption zusammenhängen.

Für die Bestimmung von $\Theta_{D\perp}$ bei KCl wurde deshalb das Gebiet III herangezogen.

Zur Oberflächenbeschaffenheit von RbCl und KBr läßt sich nur feststellen, daß im betrachteten Temperaturintervall keine Bedeckungsänderungen stattfinden.

Es traten nämlich weder in den Profil-fit-Intensitätskurven, noch in einfachen Abkühlkurven mit fester Detektorstellung im Peakmaximum, derart signifikante Veränderungen der Steigung auf.

Die Diskussion der Beschaffenheit des Oberflächengitters ist deshalb wichtig, weil in Gleichung (7.6) die Masse m_{SF} des Oberflächenatoms eingeht. Wie bei der Bestimmung der bulk-Debye-Temperatur üblich, wurde für die Berechnung von $\Theta_{D\perp}$ der Oberfläche die mittlere Masse der Oberflächengitter-Einheitszelle verwendet.

Die Ergebnisse der Auswertung von Abb. 34 sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Man erkennt im Rahmen des Meßfehlers eine Übereinstimmung mit den bulk-Werten der Debye-Temperatur.

Tabelle 4: Experimentelle Werte der Oberflächen-Debyetemperatur von Alkalihalogeniden im Vergleich mit dem Volumenwert Θ_D (bulk) aus der Literatur [32].

	KCl	RbCl	KBr
$\Theta_{D\perp}$ (exp.) /K	206 $\pm$ 20	160 $\pm$ 15	189 $\pm$ 20
Θ_D (bulk) /K	220	157	162

Die Fehlergrenzen der Daten von Tabelle 4 sind durch die extremsten Möglichkeiten von Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte bestimmt. Diese Fehler sind für vertrauenswürdige Aussagen über Unterschiede von Volumen- und Oberflächenwert der Debyetemperatur leider etwas zu groß.

Eine Berücksichtigung der - bereits angesprochenen - "finite-size"-Korrektur brächte jedoch von der Tendenz her eine Verkleinerung der Werte von $\Theta_{D\perp}$. Diese (dann im Vergleich zum Volumen) kleinere Debyetemperatur der Oberfläche bedeutet physikalisch, daß die Amplituden der Gitterschwingungen an der Oberfläche größer sind. Dieses Verhalten erscheint plausibel, da ein Atom der äußersten Kristallage wegen der fehlenden Nachbarn sicher leichter auslenkbar ist, als ein Atom im Kristallinneren.

Der Argumentation liegt allerdings die Annahme zugrunde, daß der verwendete Ansatz (7.3) für den DWF auch wirklich alle inelastischen Effekte abdeckt..

Wie im folgenden Abschnitt dann näher dargelegt wird, gibt es jedoch experimentelle Befunde, welche an dieser Annahme Zweifel aufkommen lassen.

7.4. Verhalten elastischer Intensitäten bei sehr kleinen Einfallsenergien

Nachdem in Abschnitt 7.3. die Zahlenwerte von $\Theta_{D\perp}$ über die Temperaturabhängigkeit von I_{00} bestimmt wurden, soll nun die Abhängigkeit der gespiegelten Intensitäten von der Einfallsenergie E_i untersucht werden.

Man erwartet nämlich auf Grund der Form des DWF (7.3) bei kleinen Einfallsenergien des Gasatoms (und damit kleinem Impulsaustausch q) ein Ansteigen der Intensität elastischer Peaks.

Es gibt jedoch eine Messung am System H/LiF (s. hierzu [2]) , die für den gespiegelten Strahl eindeutig zeigt, daß für $E_i \rightarrow 0$ die elastische Intensität kleiner wird. Dieses Verhalten wird durch den üblichen DWF-Ansatz nicht erklärt, wie aus der vorangegangenen Diskussion ersichtlich ist.

Dieser auffallende, experimentelle Tatbestand sollte deshalb durch weitere Messungen abgesichert werden.

Deshalb wurde Wasserstoff an der KCl-(001)-Oberfläche gestreut, wobei besonderer Augenmerk auf das Verhalten der Intensität des gespiegelten Strahles bei immer kleiner werdender Einfallsenergie der Gasteilchen lag.

Das Meßergebnis ist in Abb. 35 dargestellt: bei kleinen Einfallsenegien nimmt somit auch bei H/KCl die Intensität des gespiegelten Strahles ab.

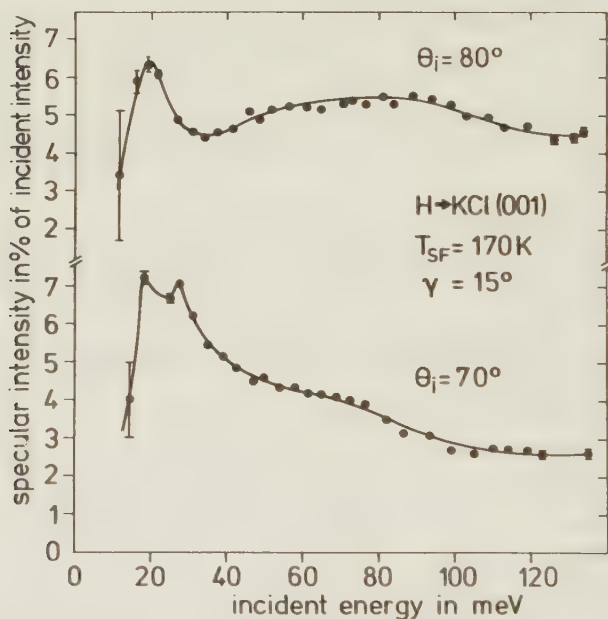


Abb. 35: Abhängigkeit der gespiegelten H-Intensität von der Einfallsenegie an KCl-(001) für zwei verschiedene Einfallswinkel θ_i . Es zeigt sich eine Abnahme der Intensität bei kleinen Einfallsenegien.

Da im betrachteten Energiebereich evtl. Übergänge in gebundene Oberflächenzustände oder wellenlängenabhängige Umverteilungen der Intensität in elastischen Kanälen sicher ausgeschlossen werden können, müssen zusätzliche inelastische Wechselwirkungen für den Intensitätsverlust verantwortlich sein.

Die im Experiment auftretende Tendenz "elastische Intensität $\rightarrow 0$, wenn $E_i \rightarrow 0$ " ist jedoch nicht auf Streusysteme des Typs H/Alkalihalogenid begrenzt: auch für He/Graphit zeigen Messungen von Wesner et. al. [41] diesen Abfall der elastischen Intensität.

Zur Erklärung dieses Effekts werden von theoretischer Seite her noch keine exakten Aussagen gemacht. Ein Versuch zur Beschreibung des Phänomens wäre z.B., eine inelastische Wechselwirkung des Gasteilchens mit dem Festkörper im Bereich des attraktiven Potentialastes anzunehmen [6] .

Die vorliegenden experimentellen Fakten sollten auf jeden Fall ein interessanter Anreiz zu weiteren theoretischen Analysen sein.

7.5. Verstärkte inelastische Streuung in Resonanzen

Der Übergang eines Gasteilchens in gebundene Oberflächenzustände kann gut im Rahmen einer rein elastischen Theorie verstanden werden (s. Abschnitt 5.2.).

Da Erhaltung für die Zahl der Gasteilchen gilt, können Minima eines beobachteten $\underline{F}$ -Kanals rein elastisch nur so erklärt werden, daß die verlorene Intensität zu 100 % wieder in anderen $\underline{F}$ -Kanälen erscheint.

So haben Garcia, Celli und Goodman [4] Resonanzstrukturen des Systems He/LiF gerechnet und dabei auch höhere $\underline{F}$ -Kanäle ($G \neq (0,0)$) behandelt.

Die elastische Theorie liefert eine korrekte Beschreibung der von Frankl et al. [35] gemessenen He/LiF-Resonanzstrukturen.

Zudem sagten Garcia et al. ein komplementäres Verhalten von gespiegelter Intensität und der $(-1,1)$ -Beugungsordnung voraus: tiefen Minima im $(0,0)$ -Strahl stehen ausgeprägte Maxima der $(-1,1)$ -Beugungsintensität gegenüber.

Allerdings lagen bisher keine Messungen vor, die diese Kopplung zwischen den beiden Kanälen experimentell nachweisen.

Es zeigen sich für das System D/LiF ähnliche Resonanzkurven wie für He/LiF (Dominanz von (0,1)-Übergängen); somit lag es nahe, die Aussagen dieser Theorie am System D/LiF zu überprüfen.

Bei festgehaltener Einfallsenergie und konstantem Einfallswinkel wurden für verschiedene Azimutwinkel γ sowohl der (0,0)-Strahl, als auch die (-1,1)-Beugungsordnung untersucht.

Dieser Beugungspeak erscheint außerhalb der Einfallsebene (die Situation im K_x - K_y -Raum ist in Abb. 12 dargestellt), was die Messung kompliziert und äußerst zeitaufwendig gestaltet, da der Peak mit der Drehung der Oberfläche wandert.

Abb. 36 gibt das experimentelle Resultat wieder. Kurve a zeigt die γ -Abhängigkeit des gespiegelten Strahls, Kurve b die der (-1,1)-Beugungsordnung.

Das theoretisch vorhergesagte komplementäre Verhalten der beiden F-Kanäle wird voll bestätigt:

die Teilchen gelangen über (0,1)-Beugung in die gebundenen Zustände E_0 und E_1 - symbolisch: (0;0,1) bzw. (1;0,1) - und verlassen sie durch (-1,0)-Beugung über den (-1,1)-Strahl.

Insbesondere die beiden Meßpunkte in und neben der (1;0,-1)-Resonanz bestätigen den Koppelmechanismus:

Beide Intensitäten sind im Rahmen des Meßfehlers gleich, also geht keine Intensität der (1;0,-1)-Resonanz bei $\gamma = -6^\circ$ in die betrachtete Beugungsordnung. Der verbindende Gittervektor wäre hier nämlich vom Typ $\underline{g} = g(1,-2)$.

Als nächstes sollen die quantitativen Intensitätsverhältnisse betrachtet werden.

Der Vergleich der Ordinaten-Maßstäbe von Kurve a und Kurve b zeigt, daß keinesfalls annähernd 100 % - wie von der Theorie gefordert - sondern gerade etwa 10 % der im Minimum verlorenen (0,0)-Intensität in der (-1,1)-Beugungsordnung erscheint.

Für solch eine auffallende Diskrepanz bieten sich zunächst zwei Erklärungen an:

- 1) Bei der Messung wurden evtl. andere Kanäle nicht untersucht, die jedoch an der Kanalkopplung beteiligt sind.
- 2) Die Rechnungen von Garcia et al. waren speziell für He/LiF. Eventuell könnten numerische Ergebnisse für D/LiF davon abweichen.

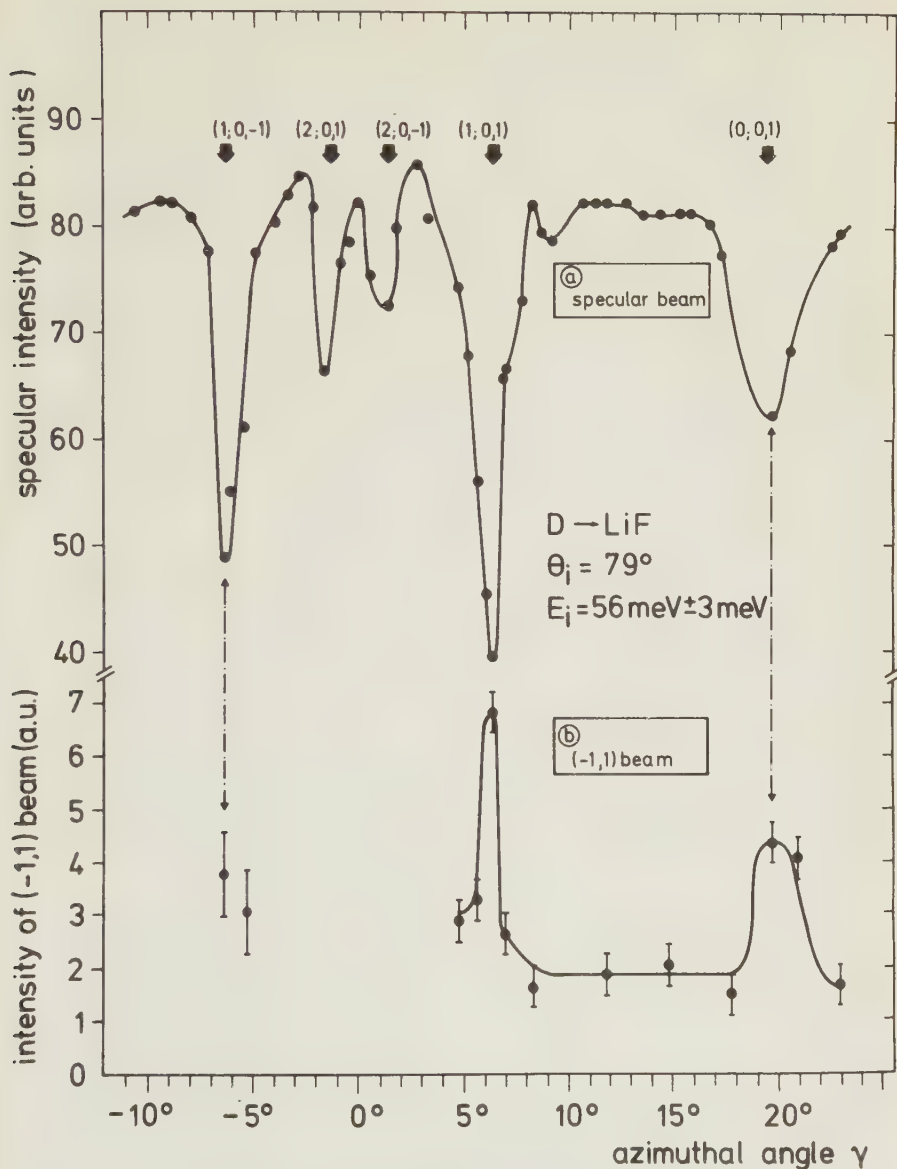


Abb. 36: Komplementäres Verhalten der (-1,1)-Beugung (a) und des gespiegelten Strahls (b) bei Resonanzübergängen des Systems D/LiF via Gittervektor (0,1). Zu beachten ist der unterschiedliche Maßstab der beiden Ordinatenachsen.

- zu 1) Aus Gründen der kleinen Potentialwelligkeit kommt als nächster Kandidat allenfalls die $(-1,0)$ -Beugung in Frage. Messungen von Kaarman [33] zeigen aber für diesen Peak dasselbe Verhalten wie für den gespiegelten Strahl: ausgeprägte Minima an den Resonanzstellen.
- zu 2) Speziell für das hier behandelte System D/LiF durchgeführte Rechnungen [33] fordern ebenfalls die volle Übernahme der verlorenen Intensität durch den $(-1,1)$ -Strahl.

Eine vorsichtige Abschätzung der Lebensdauer eines gebundenen Oberflächenzustandes aus der Linienbreite der Resonanzen in γ -Kurven ergibt einen Wert von mindestens 10^{-12} s [34]. Vergleicht man diese Zeit mit der Aufenthaltsdauer eines direkt zurückgestreuten Gasteilchens von rund 10^{-14} s (s. Abschnitt 3.2.), so bietet sich die folgende Erklärung für die "fehlende" Intensität an:

Durch die ca. 100 mal längere Aufenthaltsdauer des gebundenen Gasteilchens in unmittelbarer Nähe der Oberfläche hat es eine viel größere Chance, mit Phononen zu wechselwirken, als ein direkt gestreutes Atom.

Das Verlassen der gebundenen Zustände erfolgt demnach in der Regel auf inelastischem Wege.

Diese verstärkte inelastische Wechselwirkung in Resonanzen wird durch den üblichen DWF-Ansatz nicht berücksichtigt, da hier der Faktor $\exp(-2W)$ pauschal an die rein elastische Intensität I_{mn}^* des starren Gitters heranmultipliziert wird.

Dabei wird nicht beachtet, daß speziell die Teilchen in gebundenen Oberflächenzuständen - welche dann nach rein elastischen Rechnungen bestimmte F -Kanäle in Resonanz verstärken sollen - dem elastischen Koppelmechanismus mit sehr großer Wahrscheinlichkeit durch Phononenwechselwirkung entzogen werden.

Kürzlich entwickelten Garcia et al. [33] ein einfaches, aber exakt behandelbares Resonanzmodell unter Berücksichtigung eines Vielfach-Debye-Waller-Effektes (VDWF), der das besondere Schicksal der Teilchen in gebundenen Zuständen beachtet.

Die speziell für das System D/LiF durchgeführten Rechnungen zeigten:

- 1) die bei rein elastischen Rechnungen sehr schmalen Resonanzen (im Vergleich zum Experiment) wurden verbreitert, etwa um einen Faktor 3.
- 2) die Höhen und Tiefen der Resonanzen verlaufen nun glatter, als bei Rechnungen ohne Berücksichtigung des VDWF.
- 3) das Verhältnis
(Intensitätszunahme in den Resonanzmaxima von $(-1,1)$) zu
(Intensitätsabnahme in Resonanzminima von $(0,0)$)
ist nun gut mit dem Experiment vergleichbar.
(Als Maß für die Intensität diene die Fläche unter einem Maximum bzw. Minimum.)

Eine Darstellung der Ergebnisse von Garcia et al. zeigt die Abb. 37.

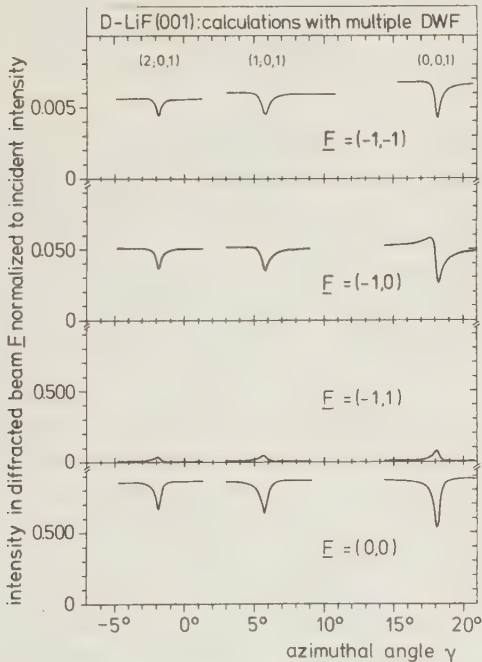


Abb. 37: Theoretische Rechnungen der γ -Resonanzkurven für das System D/LiF nach [33]. Ein Vielfach-Debye-Waller-Faktor berücksichtigt dabei verstärkte inelastische Wechselwirkung von Teilchen in Resonanzkanälen. Die Intensitäten von $(-1,1)$ -Maxima und $(0,0)$ -Minima sind mit dem Experiment (s. Abb. 36) vergleichbar. (Näheres siehe Text.)

Eine totale Übereinstimmung von VDWF-Resonanzrechnungen und Experiment ist zwar noch nicht gegeben, jedoch können bestehende numerische Abweichungen durchaus mit Feinheiten des verwendeten Modellpotentials, und mit den schon in Abschnitt 7.4. erwähnten, evtl. zusätzlichen inelastischen Wechselwirkungen im attraktiven Ast des Potentials erklärt werden.

Somit kann festgestellt werden, daß elastische Theorien bei Systemen mit einfachen Resonanzstrukturen in qualitativer Hinsicht eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefern. Berücksichtigt man zudem inelastische Wechselwirkungen in geeigneter Weise, wird auch eine gute quantitative Beschreibung erreicht.

Wünschenswert wären Rechnungen für Gas-Oberflächensysteme mit komplizierterer Resonanzstruktur. Es sollten dann auch Auswahlregeln für die an den Resonanzübergängen beteiligten reziproken Gittervektoren gewonnen werden...

Die Untersuchungen zur selektiven Adsorption am theoretisch erfaßbaren System D/LiF zeigten also den überaus starken Einfluß inelastischer Effekte auf das Schicksal eines an die Oberfläche gebundenen Gasteilchens.

Es darf festgestellt werden, daß die vorgelegten Meßergebnisse Ausgangspunkt und Testfall für die Entwicklung neuartiger theoretischer Ansätze waren.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 R. Frisch und O. Stern, Handbuch der Physik XXII/2, 337 (1933)
- 2 H. Hoinkes, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1980
- 3 H. Frank, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1976
- 4 N. Garcia, V. Celli, and F.O. Goodman, Phys. Rev. B19, 634 (1979)
- 5 H. Chow and E.D. Thompson, Surface Science 82, 1 (1979)
- 6 N. Garcia, private Mitteilung
- 7 L. Greiner, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1977, unveröffentlicht
- 8 H.-U. Finzel, H. Frank, H. Hoinkes, M. Luschka, H. Nahr, H. Wilsch and U. Wonka, Surface Science 49, 577 (1975)
- 9 H. Hoinkes, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972
- 10 H. Frank, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1972
- 11 K. Haberrecker et al., Nucl. Instr. Meth. 57, 22 (1967)
- 12 H. Nahr, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1966, unveröffentlicht
- 13 J.M. Rogowska, J. Chem. Phys. 68, 3910 (1978)
- 14 J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr, and H. Wilsch, Surface Science 54, 393 (1976)
- 15 H. Kaarmann, H. Hoinkes, and H. Wilsch, J. Chem. Phys. 66, 4572 (1977)
- 16 W.E. Addison, Structural Principles in Inorganic Compounds, Longmans, Green und Co., London (1961)
- 17 F.O. Goodman, CRC Crit. Rev. Solid State Science 7, 33 (1977)
- 18 N. Garcia and N. Cabrera, Phys. Rev. B18, 576 (1978)
- 19 M.W. Cole and T.T. Tsong, Surface Science 69, 325 (1977)
- 20 M.P. Verma und R.K. Singh, J. Phys. C 4 (1971)
- 21 C.E. Holcombe und G.L. Powell, Surface Science 30 (1972)
- 22 S.M. Myers, J. of Appl. Phys. 45, Nr. 10 (1974)
- 23 M. Schulz, W. Gründler, phys. stat. sol. (b) 78, 183 (1976)
- 24 G.L. Powell et al., Surface Science 46, 345 (1974)
- 25 E.D. Thompson and G. Felcher, AIP Conference Proceedings, Magnetism and Magnetic Materials (1974)
- 26 P.W. Palmberg, R.E. De Wames and L.A. Vredevoe, Phys. Rev. Letters 21, 682 (1968)

- 27 H. Kaarmann, private Mitteilung
- 28 P. Debye, Ann. Physik 43, 49 (1914)
- 29 I. Waller, Z. Physik 17, 398 (1923)
- 30 A.C. Levi and H.G. Suhl, Surface Science 88, 221 (1979)
- 31 R. Meckler, Zulassungsarbeit Universität Erlangen-Nürnberg
1980, unveröffentlicht
- 32 P.T. Pathak, J.M. Trivedi, J. Phys. C4, L219 (1971)
- 33 L. Greiner, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Wilsch and N. Garcia,
Surface Science 94, L195 (1980)
- 34 Y. Hamazu, Phys. Lett. 57A, 275 (1976)
- 35 D.R. Frankl, D. Wesner, S.V. Krishnaswamy, G. Derry, and
T.O. Goodman, Phys. Rev. Lett. 41, 60 (1978)
- 36 Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, München/
Verlag Oldenbourg, München/Wien (1973)
- 37 H. Hoinkes, H. Nahr, and H. Wilsch, Surface Science 33,
516 (1972)
- 38 P.W. Palmberg, R.E. De Wames, L.A. Vredevoe and
T. Wolfram, J. Appl. Phys. 40, 1158 (1969)
- 39 H. Wegener, Der Mößbauereffekt, BI-Hochschultaschenbuch 2/2a
Bibliographisches Institut, Mannheim (1965)
- 40 Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag,
Berlin (1967)
- 41 D. Wesner, G. Derry, G. Vidali, T. Thwaites and D.R. Frankl
to be published

An dieser Stelle sei all denen gedankt, die das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichten:

Herrn Prof. Dr. H. Wilsch für die Überlassung des Themas und seinem steten Interesse am Fortgang der Experimente.

Herrn Dr. H. Hoinkes für viele Anregungen und fördernde Diskussionen.

Herrn Dipl.-Phys. H. Kaarmann für seine hilfsbereite Anteilnahme bei angefallenen Problemen.

Herrn R. Meckler für tatkräftige Unterstützung an der Atomstrahlapparatur und den übrigen Mitgliedern der Gruppe Oberflächenphysik für angenehme Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft,

sowie der Belegschaft der mechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn G. Muhr und Herrn G. Heimpel für die saubere Anfertigung der Aufträge.

Lebenslauf

Luitpold Greiner

geb.am : 10. Oktober 1951

in : Bamberg

Eltern : Anton Greiner
Therese Greiner , geb. Fischer

Ausbildung : 1958 - 1962 Volksschule Bamberg
1962 - 1971 Dientzenhofer-Gymnasium Bamberg
1971 Abitur
1974 Diplom-Vorprüfung in Physik
Universität Erlangen-Nürnberg
1977 Diplom-Hauptprüfung in Physik
Universität Erlangen-Nürnberg

Beginn der Promotion : Oktober 1977

Seit 1.5.1980 wissenschaftlicher Angestellter (DFG)

